

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 8-73826

(43) 【公開日】 平成 8 年 (1996) 3 月 19 日

(54) 【発明の名称】 ホットメルト型粘着剤組成物

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C09J125/08 JCN

// (C09J125/08

193:02 )

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 14

【出願形態】 OL

【全頁数】 23

(21) 【出願番号】 特願平 6-208616

(22) 【出願日】 平成 6 年 (1994) 9 月 1 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000003126

【氏名又は名称】 三井東圧化学株式会社

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72) 【発明者】

【氏名】 北村 正

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1190 番地  
三井東圧化学株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 内山 健治

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1190 番地

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Published Unexamined Patent Application (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Laid-Open Patent HEI {SEI} 8-73826

(43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 8 year (1996) March 19 day

(54) [Title of Invention] HOT MELT TYPE ADHESIVE COMPOSITION

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C09J125/08 JCN

// (C09J125/08

193:02 )

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 14

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 23

(21) [Application Number] Patent application Hei 6-208616

(22) [Application Date] Heisei 6 year (1994) September 1 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000003126

[Name] MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Kasumigaseki 3-Chome 2-5

(72) [Inventor]

[Name] Kitamura Tadashi

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Sakae-ku Kasama-cho 1190 Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.

(72) [Inventor]

[Name] Uchiyama Kenji

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Sakae-

三井東圧化学株式会社内

(74) 【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】若林 忠

(57) 【要約】

【目的】 印字古紙から分離回収された公知の電子写真用トナー組成物、いわゆる特定の分子量とその分布を持つ2成分以上からなるスチレン-アクリル系トナー樹脂組成物またはこれと同一に設計されたスチレン-アクリル系樹脂組成物等を主要なベース樹脂成分とする新規な粘着組成物を開発する事にあり、最高使用温度45℃雰囲気下でメルトフロー性が無く、ホットメルト塗付作業性に富んだ、特に鼠探り用に適した安価なホットメルト型粘着剤組成物を提供する事にある。

【構成】 スチレンが50重量%を越すスチレン系ビニル単量体のランダム共重合体の高及び低分子量体混合樹脂組成物およびまたは印字古紙から回収分離されたトナー樹脂組成物等を主要なベース樹脂成分とし、ポリスチレンを可塑化できる可塑剤、極く少量のヒドロキシステアリン酸およびグルタミン酸アミド誘導体で代表される揺変性付与剤とから成る事を特徴とする組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともスチレン系単量体の50重量%以上と多くとも50重量%以下のアクリル酸エステル及びまたはメタクリル酸エステルを含むスチレン系ビニル単量体を共重合して得られる、2ピーク以上の分子量分布を有し、且つその数平均分子量(Mn)が2,000~15,000、Z平均分子量(Mz)が300,000以上、Z平均分子量と数平均分子量の比(Mz/Mn)が50~600、ガラス転移温度が50~120℃にある熱可塑性スチレン-アクリル樹脂組成物、およびまたは、電子写真用トナーとして供されてのち印字古紙から回収された該熱可塑性スチレン-アクリル樹脂組成物の100重量部に対し、ポリスチレンを可塑化可能な可塑剤の10~150重量部と以下の(A)~(C)からなる群から選ばれた少なくとも1種の揺変性付与剤の0.01~5重量部とを熔融混合してなるホットメルト型粘着剤組成物。(A)炭素数が12~30の整数のヒドロキシ高級脂肪酸化合物、(B)シュラック樹脂、および(C)N-ラウリル-L-グルタミン酸- $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジ- $n$ -ブチルアミド、N-ラウリル-L-アスパラギン酸- $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジ- $n$

ku Kasama-cho 1190 Matsuyama Toatsu Chemicals, Inc.

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name] Wakabayashi Tadashi

(57) [Abstract]

[Objective] Novel adhesive composition which is made principal base resin component, electrophotography toner composition of public knowledge which from printed old paper separation and recovery is done, styrene - acrylic type toner resin composition which consists of above 2 component which has so-called specific molecular weight and distribution, or styrene - acrylic resin composition etc which is designed similarly to this, is developed, inexpensive hot melt type adhesive composition where there was not a melt flow property under maximum use temperature 45 °C atmosphere, was rich to hot melt coating workability, is suited for one for especially mouse-catching is offered.

[Constitution] Composition which designates that high and low molecular weight substance mixed resin composition of random copolymer of styrenic vinyl monomer where styrene crosses over the 50 wt%, and toner resin composition which from printed old paper recovery fraction is separated, such as it makes principal base resin component, it consists of plasticizer which plasticizing it is possible polystyrene and thixotropy providing agent which is represented with hydroxystearic acid and glutamic acid amide derivative of small quantity, as feature.

[Claim(s)]

[Claim 1] Vis-a-vis 100 parts by weight of thermoplastic styrene-acrylic resin composition which it is acquired by copolymerization doing the styrenic vinyl monomer which includes acrylic acid ester and methacrylic acid ester of at least also 50 weight % or more and at most 50 weight % or less of styrenic monomer, molecular weight distribution above 2 peak possessing, at same time number average molecular weight (Mn) 2,000 to 15,000, above Z average molecular weight (Mz) 300,000, Ratio (Mz/Mn) 50 to 600 of Z average molecular weight and number average molecular weight, is glass transition temperature 50 to 120 °C, and or, the said thermoplastic styrene-acrylic resin composition which after being offered, as electrophotography toner recovers from the printed old paper, polystyrene, by melting and mixing doing 10 to 150 parts by weight of plasticizing possible plasticizer, at least 0.01 to 5 parts by weight of thixotropy providing agent of 1 kind which is chosen from the group which consists of (A) to (C) below, hot melt type adhesive composition which

ーブチルアミド、N-ステアリル- $\gamma$ -グルタミン酸- $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジ- $n$ -ブチルアミド、N-ステアリル- $\gamma$ -アスパラギン酸- $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジ- $n$ -ブチルアミド、N-ラウリル- $\gamma$ -グルタミン酸- $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジ- $n$ -ヘキシルアミドから選ばれた1種または2種以上の混合物。

【請求項2】 熱可塑性スチレン-アクリル樹脂組成物は、少なくともスチレン系単量体の50重量%以上と多くとも50重量%以下のアクリル酸エステルおよびまたはメタクリル酸エステルを含むスチレン系ビニル単量体を、重合率が30~90重量%まではバルク重合で行ない、次いでポリスチレンを可塑化可能な可塑剤と全仕込単量体中の割合で0.01~1重量%のジビニル化合物および重合開始剤とを追添加し、低粘度化して溶液重合を完結させて得た高分子量重合体と、別個に該スチレン系ビニル単量体を溶液重合法で重合して得た数平均分子量 $M_n$ が1,000~5,000の低分子量重合体との混合樹脂組成物であり、該樹脂組成物が非トナー用として調製されたものである事を特徴とする請求項1記載のホットメルト型粘着剤組成物。

【請求項3】 熱可塑性スチレン-アクリル樹脂組成物は、少なくともスチレン系単量体の50重量%以上と多くとも49.9重量%以下のアクリル酸エステルおよびまたはメタクリル酸エステルと更に0.1~10重量%のメタクリル酸を含むスチレン系ビニル単量体を重合率が30~70重量%まではバルク重合で行ない、次いでポリスチレンを可塑化できる可塑剤および溶剤と、全仕込単量体中の割合で0.01~1重量%のジビニル化合物と、更に重合開始剤とを、追添加し低粘度化して、溶液重合を完結させて得た高分子量重合体と、別個に該スチレン系ビニル単量体を溶液重合法で重合して得た数平均分子量 $M_n$ が1,000~5,000の低分子量重合体との混合樹脂組成物であり、該樹脂組成物が非トナー用として調製されたものである事を特徴する請求項1記載のホットメルト型粘着剤組成物。

【請求項4】 熱可塑性スチレン-アクリル樹脂組成物は、スチレンおよびまたは $\alpha$ -メチルスチレンの60~95重量%と、片末端ラジカル重合性不飽和結合基を有し重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )の比 $M_w/M_n$ が2以下でかつ重量平均分子量( $M_w$ )が1,000~30,000の範囲にあるポリアクリロニトリルセグメントを有するア

becomes . (A) hydroxy fatty acid compound of integer of carbon number 12 to 18, (B) shellac resin, and (C) mixture of 1 kind or 2 kinds or more which is chosen from N-lauryl-L-glutamic acid- $\alpha$ , $\gamma$ -di- $n$ -butyl amide, N-lauryl-L-aspartic acid- $\alpha$ , $\gamma$ -di- $n$ -butyl amide, N-stearyl-L-glutamic acid- $\alpha$ , $\gamma$ -di- $n$ -butyl amide, N-stearyl-L-aspartic acid- $\alpha$ , $\gamma$ -di- $n$ -butyl amide and N-lauryl-L-glutamic acid- $\alpha$ , $\gamma$ -di- $n$ -hexyl amide.

[Claim 2] As for thermoplastic styrene-acrylic resin composition, styrenic vinyl monomer which includes acrylic acid ester and methacrylic acid ester, at least 50 weight % or more of styrenic monomer, at most 50 weight % or less, it does with bulk polymerization to polymerization ratio 30 to 90 wt%, next, polystyrene, plasticizing possible plasticizer, and divinyl compound and polymerization initiator of 0.01 to 1 wt% with fraction in total added monomer, it adds. It is a mixed resin composition of high molecular weight polymer which viscosity reduction doing, completing, acquires solution polymerization, low molecular weight polymer of the number-average molecular weight  $M_n$  1,000 to 5,000 which it acquires by polymerization doing said styrenic vinyl monomer separately with solution polymerization method, hot melt type adhesive composition which said resin composition designates that it is something which is manufactured as tonerless as feature, states in Claim 1.

[Claim 3] The hot melt type adhesive composition which as for thermoplastic styrene-acrylic resin composition, styrenic vinyl monomer which includes with acrylic acid ester and methacrylic acid ester of at least 50 weight % or more of styrenic monomer, at most 49.9 weight % or less, furthermore methacrylic acid of 0.1 to 10 wt%, polymerization ratio to 30 to 70 wt% does with bulk polymerization, next, it adds with plasticizer and solvent which plasticizing it is possible the polystyrene, and divinyl compound of 0.01 to 1 wt% with fraction in total added monomer, furthermore polymerization initiator, viscosity reduction doing. It is a mixed resin composition of high molecular weight polymer which completing, acquires solution polymerization, and low molecular weight polymer of the number-average molecular weight  $M_n$  1,000 to 5,000 which it acquires by polymerization doing said styrenic vinyl monomer separately with solution polymerization method, said resin composition feature does that it is something which is manufactured as tonerless, states in Claim 1.

[Claim 4] The hot melt type adhesive composition which designates that as for thermoplastic styrene-acrylic resin composition, styrenic vinyl monomer which is included 60 to 95 wt% of styrene and  $\alpha$ -methylstyrene, and 0.5 to 20 wt% of acrylonitrile macromer which single end radically polymerizable unsaturated bond group possessing weight

クリロニトリルマクロマーの0.5～20重量%、(メタ)アクリル酸エステル4.5～39.5重量%、および0～10重量%のメタクリル酸を含むスチレン系ビニル単量体を、重合率で30～70重量%まではバルク重合で行ない、次いでポリスチレンを可塑化できる可塑剤または溶剤と、重合開始剤と、メタアクリル酸がスチレン系ビニル単量体中に存在していない場合に限り更に全仕込単量体中に占める割合で0.01～1重量%のジビニル化合物とを追添加し、系を低粘度化し、溶液重合を完結させて得た高分子量重合体と、別個に該スチレン系ビニル単量体を溶液重合法で重合して得た数平均分子量Mnが1,000～5,000の低分子量重合体との混合樹脂組成物であることを特徴とする請求項1記載のホットメルト型粘着剤組成物。

【請求項5】 熱可塑性スチレン-アクリル樹脂組成物は、スチレン系単量体の49.5～89.5重量%と、片末端ラジカル重合性不飽和結合基を有し重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnが2以下でかつ重量平均分子量(Mw)が1,000～15,000の範囲にあるポリスチレンセグメントを有するポリスチレンマクロマーの0.5～20重量%、(メタ)アクリル酸エステル4.4～40重量%、および0.1～10重量%のメタクリル酸を含むスチレン系ビニル単量体を、重合率で30～70重量%まではバルク重合で行ない、次いでポリスチレンを可塑化できる可塑剤または溶剤と全仕込単量体中に占める割合で0.01～1重量%のジビニル化合物と更に重合開始剤とを追添加し、系を低粘度化し、溶液重合を完結させて得た高分子量重合体と、別個に該スチレン系ビニル単量体を溶液重合法で重合して得た数平均分子量Mnが1,000～5,000の低分子量重合体との混合樹脂組成物であり、該樹脂組成物が非トナー用樹脂から成っていることを特徴とする請求項1記載のホットメルト型粘着剤組成物。

【請求項6】 熱可塑性スチレン-アクリル樹脂組成物が、その100重量部に対し色剤が1～20重量部の範囲で溶解混合されて、電子写真用トナーとして供され、次いでその印字古紙から分離回収された、スチレン-アクリル樹脂回収組成物とすることを特徴とする請求項1記載のホットメルト型粘着剤組成物。

average molecular weight (Mw) with ratio Mw/Mn of number average molecular weight (Mn) being 2 or less, at same time possesses polyacrylonitrile segment which is range of weight average molecular weight (Mw) 1,000 to 30,000, and 4.5 to 39.5 wt% of (meth) acrylic acid ester, and methacrylic acid of 0 to 10 wt%, it does with bulk polymerization with polymerization ratio to 30 to 70 wt%, next, plasticizer or solvent which plasticizing it is possible polystyrene, polymerization initiator, adding only when methacrylic acid does not exist in styrenic vinyl monomer furthermore with the fraction which is occupied in total added monomer divinyl compound of 0.01 to 1 wt%, system viscosity reduction is done, it is a mixed resin composition of high molecular weight polymer which completing acquires solution polymerization, and low molecular weight polymer of the number-average molecular weight Mn 1,000 to 5,000 which it acquires by polymerization doing said styrenic vinyl monomer separately with solution polymerization method, as feature, states in the Claim 1.

[Claim 5] The hot melt type adhesive composition which designates that as for thermoplastic styrene-acrylic resin composition, styrenic vinyl monomer which is included 49.5 to 89.5 wt% of styrenic monomer, and 0.5 to 20 wt% of polystyrene macromer which single end radically polymerizable unsaturated bond group possessing, with ratio Mw/Mn of weight average molecular weight (Mw) and number average molecular weight (Mn) being 2 or less, at same time possesses polystyrene segment which is range of weight average molecular weight (Mw) 1,000 to 15,000, 4.4 to 40 wt% of (meth) acrylic acid ester, and methacrylic acid of 0.1 to 10 wt%, it does with bulk polymerization with polymerization ratio to 30 to 70 wt%, next, plasticizer or solvent which plasticizing it is possible polystyrene, divinyl compound of 0.01 to 1 wt% with fraction which is occupied in total added monomer, furthermore polymerization initiator, adds, system viscosity reduction is done, it is a mixed resin composition of high molecular weight polymer which completing acquires solution polymerization, low molecular weight polymer of the number-average molecular weight Mn 1,000 to 5,000 which it acquires by polymerization doing said styrenic vinyl monomer separately with solution polymerization method, said resin composition has consisted of tonerless resins as feature, states in Claim 1.

[Claim 6] The hot melt type adhesive composition which is stated in Claim 1 which designates that thermoplastic styrene-acrylic resin composition, melting and mixing being done with range of coloring 1 to 20 parts by weight vis-a-vis the 100 parts by weight, it was offered as electrophotography toner, separation and recovery was done from printed old paper, makes the recovered styrene-acrylic resin composition as feature.

【請求項 7】 熱可塑性スチレン-アクリル樹脂組成物が、高分子量重合体と低分子量重合体とを含む混合樹脂組成物であり、高分子量重合体はスチレン系ビニル単量体の重合率が 30～70 重量%まではバルク重合で行ない、次いでポリスチレンを可塑化できる可塑剤と重合開始剤とを追添加し、低粘度化して溶液重合を完結させて得たものとし、かつ高分子量体：低分子量体の混合割合が固形分重量比で（30～90）：（70～10）である事を特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載のホットメルト型粘着剤組成物。

【請求項 8】 低分子量重合体の数平均分子量  $M_n$  が 1,000～5,000 である事を特徴とする請求項 7 のホットメルト型粘着剤組成物。

【請求項 9】 可塑剤がアジピン酸ジアルキルエステル、アゼライン酸ジアルキルエステル、フタル酸ジアルキルエステルから選ばれた 1 種または 2 種以上である事を特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載のホットメルト型粘着剤組成物。

【請求項 10】 可塑剤がアジピン酸-ジオクチル、アジピン酸-ジノニル、アジピン酸-ジトリデシル、アゼライン酸-ジオクチル、フタル酸-ジ-n-ブチル、フタル酸-ジオクチル、フタル酸-ジノニルから選ばれた 1 種である事を特徴とする請求項 9 記載のホットメルト型粘着剤組成物。

【請求項 11】 揺変性付与剤が 12-ヒドロキシステアリン酸である事を特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載のホットメルト型粘着剤組成物。

【請求項 12】 ホットメルト型粘着剤組成物に、更に粘着付与剤として水添テルペン系樹脂、水添ロジン、水添ロジンエステル誘導体および重合ロジンからなる群から選ばれた少なくとも 1 種を 1～30 重量%の範囲で含有させ紙以外のオレフィン素材に塗布した際の、基質への密着性を向上させる事を特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載のホットメルト型粘着剤組成物。

【請求項 13】 少なくともスチレン系単量体の 50～95 重量%およびアクリル酸エステルおよびまたはメタクリル酸エステルの 1 種または 2 種以上の 4.9～49.9 重量%およびメタクリル酸の 0.1～10 重量%とを含有するスチレン系ビニル単量体を 130～160℃に加熱し、重合率が 30～70 重量%までバルク重合を行ない、次いでポリスチレンを可塑化できる可塑剤、メルカプタン系連鎖移動剤、重合開始剤、更に必要に応じて溶剤を加え、同温度域内で溶液重合して重合反応を完結させ、溶剤使用の場合には脱溶剤して

[Claim 7] The hot melt adhesive composition which designates that thermoplastic styrene-acrylic resin composition, is mixed resin composition which includes high molecular weight polymer and low molecular weight polymer, high molecular weight polymer with polymerization ratio of styrenic vinyl monomer to 30 to 70 wt% does bulk polymerization. Next, plasticizer and polymerization initiator which plasticizing it is possible polystyrene are added, viscosity reduction doing, it makes completing, acquires solution polymerization, at same time mixture fraction of high molecular weight product : low molecular weight substance being solid component weight ratio, it is a (30 to 90): (70 to 10) as feature, states in any of Claim 1 to 6.

[Claim 8] Hot melt type adhesive composition of Claim 7 which designates that number average molecular weight  $M_n$  of low molecular weight polymer is the 1,000 to 5,000 as feature.

[Claim 9] Hot melt type adhesive composition which is stated in any of Claim 1 to 8 which designates that it is a 1 kind or a 2 kinds or more where plasticizer is chosen from the adipic acid dialkyl ester, azelaic acid dialkyl ester and phthalic acid dialkyl ester as feature.

[Claim 10] Hot melt type adhesive composition which is stated in Claim 9 which designates that it is a 1 kind where plasticizer is chosen from dioctyl adipate, dinonyl adipate, ditridecyl adipate, the dioctyl azelate, di-n-butyl phthalate, dioctyl phthalate and dinonyl phthalate as feature.

[Claim 11] Hot melt type adhesive composition which is stated in any of Claim 1 to 10 which designates that thixotropy providing agent is 12-hydroxystearic acid as feature.

[Claim 12] The hot melt type adhesive composition which is stated in any of the Claim 1 to 11 which designates that in hot melt type adhesive composition, containing 1 kind which is chosen from group which consists of hydrogenation terpene resin, hydrogenated rosin, hydrogenated rosin ester derivative and polymerized rosin furthermore as tackifier at least with the range of 1 to 30 wt%, in olefin raw material other than paper occasion where painting it does, it improves adhesion to substrate as feature.

[Claim 13] styrenic vinyl monomer which is contained at least 50 to 95 wt% of styrenic monomer, and 4.9 to 49.9 wt% of 1 kind or 2 kinds or more of acrylic acid ester and methacrylic acid ester, and 0.1 to 10 wt% of methacrylic acid, heats to 130 to 160 °C. does bulk polymerization to 30 to 70 wt% polymerization ratio, next, plasticizer which plasticizing it is possible polystyrene, and mercaptan chain transfer agent, polymerization initiator, furthermore according to need solvent adding, solution polymerization doing with same

高分子量重合体と低分子量重合体混合物を調製し、高分子量重合体と低分子量重合体を固形分重量比で（７０～９０）：（１０～３０）、かつ混合樹脂の数平均分子量（ $M_n$ ）が５，０００～１５，０００、 $Z$ 平均分子量（ $M_z$ ）が３００，０００以上、かつ $Z$ 平均分子量と数平均分子量の比 $M_z/M_n$ が５０～６００である熱可塑性スチレン-アクリル樹脂となる様に製造され、最終的に該熱可塑性スチレン-アクリル樹脂分１００重量部に対しポリスチレンを可塑化できる可塑剤の１０～１５０重量部、揺変性付与剤の０．０１～５重量部が含まれる様に１２０～１８０℃の温度で、熔融混合する事の特徴とするホットメルト型粘着剤組成物の製造方法。

【請求項１４】 請求項１または１５記載のホットメルト型粘着剤組成物を加熱熔融した状態で、厚紙基材の片面に５０～５００μm厚みにホットメルトコートして成ることを特徴とする、鼠取り用の粘着マット。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【０００１】

【産業上の利用分野】 本発明は、室温～４０℃の環境下ではメルトフロー性がなく、かつ１５０～２００℃の加熱熔融時には糸引き性や著しい粘度変化が観察されないホットメルト塗布性に富み、耐候性や色相安定性に優れる、鼠取り用粘着剤として好ましく使用できるスチレン-アクリル樹脂系のホットメルト型粘着剤組成物に関する。

【０００２】 詳しくは、スチレン系モノマーを５０重量％以上共重合させて成る常温でガラス状固体のスチレン-アクリル樹脂組成物である、いわゆる電子写真用トナー樹脂に供されているものと同様のスチレン-アクリル共重合樹脂をベース樹脂とし、そのベース樹脂とポリスチレンを可塑化可能な可塑剤及び限定された揺変性付与剤とから成るホットメルト型粘着剤組成物である。

##### 【０００３】

【従来の技術】 ホットメルト型粘着剤組成物は、周知の様に溶剤型粘着剤組成物に比較して、無公害性に富み、製造時の塗布スピードが速い事、溶剤の回収装置が不用である事、火

temperature intraregional, polymerization reaction completing in case of solvent use solvent removal doing, it manufactures high molecular weight polymer and low molecular weight polymer mixture, high molecular weight polymer and low molecular weight polymer with solid component weight ratio (30 to 90): (70 to 10), at same time number average molecular weight ( $M_n$ ) of mixed resin 5,000 to 15,000,  $Z$  average molecular weight ( $M_z$ ) above 300,000, at same time in order to become thermoplastic styrene-acrylic resin where ratio  $M_z/M_n$  of the  $Z$  average molecular weight and number-average molecular weight is 50 to 600, it is produced. Vis-a-vis finally said thermoplastic styrene-acrylic resin fraction 100 parts by weight, as 10 to 150 parts by weight of plasticizer which plasticizing it is possible polystyrene, 0.01 to 5 parts by weight of thixotropy providing agent is included, with temperature of 120 to 180 °C, it designates that melting and mixing it does as the feature, manufacturing method of hot melt type adhesive composition.

[Claim 14] With state which hot melt type adhesive composition on which is stated in Claim 1 or 15 heating and melting is done, in one surface of thick paper substrate hot melt coating doing in 50 to 500 μm thick, it designates that it becomes as feature, sticking mat for mouse-catching

#### [Description of the Invention]

##### [0001]

[Field of Industrial Application] As for this invention, It regards hot melt type adhesive composition of styrene - acrylic resin type which under environment of room temperature to 40 °C there is not a melt flow property, at same time, fiber-pulling property and considerable viscosity change is not observed at time of heating and melting of 150 to 200 °C, it is rich to hot melt coating property, is superior in weather resistance and hue stability, can be used desirably as the adhesive for mouse-catching

[0002] Details, 50 weight % or more copolymerization doing styrenic monomer, it is a styrene - acrylic resin composition of glass solid with ambient temperature, styrene - acrylic copolymer resin which is similar to those which are offered to so-called electrophotography toner resin is designated as base resin. It is a hot melt type adhesive composition which consists of base resin and polystyrene plasticizing possible plasticizer and thixotropy providing agent which is limited.

##### [0003]

[Technological Background] As for hot melt type adhesive composition, widely known way by comparison with solvent type adhesive composition, It is rich to nonpolluting property,

災の心配が無い事、大気や環境に悪影響を与えない事等の長所を有している事は周知の事であり、従って粘着業界で広くその利用が普及しつつある。

【0004】特にホットメルト型粘着剤組成物の中でも、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合樹脂（以下SISと呼ぶ）で代表されるスチレンブロック型熱可塑性エラストマーは、室温下でスチレンドメインがミクロに形成される事で、その系の剛性が発揮されかつ高い凝集力と耐熱性を与える事が出来る事が知られている。

【0005】一方、ポリスチレンのガラス転移温度以上の高温域では上記組成物は完全に均一に溶融して流動する為、130～190℃の溶融温度下ではホットメルト塗工が容易に実施できるとされている。

【0006】近年、SISで代表されるベース樹脂は、ホットメルト型粘着剤用のベース樹脂として重要な位置を占める様になり、ホットメルト型粘着剤といえばSIS系が市場の中心にあるといっても過言でない。

【0007】すなわち、従来の代表的なホットメルト型粘着剤組成物は、（１）ベース樹脂としてSISで代表されるスチレンブロック型熱可塑性エラストマー、（２）粘着付与剤として石油樹脂系、ロジン系、ロジンエステル系、テルペン樹脂系などから選ばれた重量平均分子量が高くとも数千の樹脂、及び（３）軟化剤としてナフテン系およびまたはパラフィン系オイル、または前記（２）のより低分子量体である液状粘着付与剤樹脂等とからなる組成物があり、粘着ラベル分野や粘着テープ分野を中心とした強粘着分野に広く普及使用されている。

【0008】例えば、特公平1-47510号には、前記（３）として高級アルコールとロジンとのエステル化合物を軟化剤成分として使用するSIS系のホットメルト型粘着剤組成物を、また特公平2-28624号には、前記（１）として同様なブロック型熱可塑性エラストマーを、前記（２）成分として、特にイソプレン、芳香族モノオレフィンと脂肪族のモノオレフィンからなる単量体混合物を共重合した得た炭化水素樹脂系を、更に（３）成分として、特にナフテン系オイルを選定使用するとしたホットメルト型粘着組成物がそれぞれ提案している。

coating speed when production is fast, recovering equipment of solvent is unnecessary, it is not worry of fire, adverse effect is not given to atmosphere and environment, it has possessed or other strength is widely known. Therefore, to be wide utilization is spreading with sticking industry.

[0004] Even in especially hot melt type adhesive composition, as for styrene block thermoplastic elastomer which is represented with styrene - isoprene - styrene block copolymer resin (Below SIS it calls), By fact that styrene domain is formed to micro under room temperature, the stiffness of type is shown, at same time what can give high coalescing force and heat resistance is known.

[0005] On one hand, because with high temperature region above glass transition temperature of polystyrene as for above-mentioned composition melting in uniform completely, it flows, it is assumed that under melt temperature of 30 to 190 °C it can execute the hot melt coating easily.

[0006] Recently, base resin which is represented with SIS becomes the way which occupies important position as base resin for hot melt type adhesive. If you mention hot melt type adhesive, saying that SIS system is a center of the market, it is not an overstatement.

[0007] As for namely, conventional representative hot melt type adhesive composition, There is a composition which consists of (1) styrene block thermoplastic elastomer which is represented with SIS as base resin, (2) weight average molecular weight which is chosen from petroleum resin system and rosin system, the rosin ester type and terpene resin or the like is high as tackifier also resin of these several thousand, and (3) as softener naphthene type and paraffin type oil, or liquid tackifier resin etc which is a low molecular weight substance in comparison with the aforementioned (2), widely having spread and being used by strong adhesion field which designates the sticking label field and adhesive tape field as center.

[0008] The hot melt type adhesive composition which for example in Japanese Examined Patent Publication Hei 1-47510 number, description above (3) as, hot melt type adhesive composition of SIS type which uses the ester compound of higher alcohol and rosin as softener component, In addition in Japanese Examined Patent Publication Hei 2-28624 number, description above (1) as, similar block thermoplastic elastomer, As aforementioned (2) component, hydrocarbon resin system which copolymerization did monomer mixture which consists of especially isoprene, aromatic mono olefin, the mono olefin of aliphatic and acquires, furthermore we assume that it selects uses the especially naphthene type oil as (3) component, has proposed respectively.



【0009】上記の組成物はそれぞれ紙オムツ用の粘着剤や、またはOPPやPETフィルムの基板上に高粘着特性を示す強粘着系のホットメルト型粘着剤組成物を与えたとの開示がある。

【0010】また更に、特開平4-216890号には、前記(1)としてSIS及びまたはその水素添加樹脂、またはスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合樹脂(以下SBSと呼ぶ)のブロック型熱可塑性エラストマーを、前記(2)成分として汎用公知の粘着性付与剤を、前記(3)成分として脂肪族系液状樹脂に限定した組成物を提案しており、特に0~5℃域の低温粘着物性を改善出来ると開示している。

【0011】従ってホットメルト型粘着剤組成物は、スチレンブロック型熱可塑性エラストマー(スチレンブロック型熱可塑性ゴムとも言う)をベース樹脂とすることが広く知られている。

【0012】しかし、それらの技術によれば、スチレン含有量が高くとも45重量%であり、ゴム状のブロック型エラストマーをベース樹脂とする事に限られ、基本的に低温から室温域で粘着性が全くまたは十分に発揮されないという課題があった。

【0013】その理由は特開平4-216890号に詳細に述べられており、概略以下の様に理解される。

【0014】すなわち、ブロック型熱可塑性エラストマーのベース樹脂と公知の粘着性付与剤及び軟化剤からなるホットメルト型粘着組成物に於いて、ベース樹脂と粘着付与剤および軟化剤との相互作用効果として、例えばゴム相よりもスチレンドメイン相に良く相溶する粘着付与剤を選定使用した場合は、スチレンドメイン相が補強強化され、その組成物はほとんど粘着性が発揮されないか、極くわずかししか粘着性が発揮できず、低温粘着性が無い方向に作用する事、また例えば、両方の相を溶解する事が知られるフタル酸ジブチルで代表されるフタル酸ジアルキルエステル系の可塑剤を選定使用した場合は、常温で全く凝集力の発揮されない状態の組成物しか与えないとしている。

【0015】従って、これまでSIS系のホットメルト型粘着剤組成物では、軟化剤成分として安価な可塑剤を選定使用した場合は、その組成物の凝集力・耐熱保持力が十分発現せず、かつ室温フロー性が著しく大きい組成物しか与えないという問題が発生する課題があり、解決が望まれていた。

[0009] As for above-mentioned composition, hot melt type adhesive composition of styrene block type which shows high adhesion characteristic to adhesive for respective paper diaper, substrate of OPP and PET film, is given, there is disclosure.

[0010] In addition furthermore, in Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-216890 number, We propose that description above (1) as, SIS and the hydrogenated resin, or block thermoplastic elastomer of styrene - butadiene - styrene block copolymer resin (Below SBS it calls), as aforementioned (2) component, tackiness providing agent of common public knowledge, composition which is limited in aliphatic type liquid resin as the aforementioned (3) component. When, low temperature tackiness of especially 0 to 5 °C limits can be improved, it has disclosed.

[0011] Therefore as for hot melt type adhesive composition, what designates styrene block thermoplastic elastomer (Also styrene block type thermoplastic rubber you say.) as base resin is widely known.

[0012] But, according to those technology, styrene content to be high also is 45 wt%. In designating block elastomer of rubbery as base resin limit. There was a problem that in basic from low temperature with room temperature region the tackiness completely or is not shown in fully.

[0013] Reason is expressed by Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-216890 number in detail, like below the outline understands.

[0014] Regarding to base resin of namely, block thermoplastic elastomer, hot melt type adhesive composition which consists of tackiness providing agent and softener of public knowledge, as interaction effect of base resin and tackifier and softener, when to styrene domain phase to be good it selects uses tackifier which blending is done in comparison with for example rubber phase, styrene domain phase is reinforced is strengthened, composition is not shown the tackiness for most part, or barely only you can show tackiness. when it selects uses plasticizer of phthalic acid dialkyl ester type which is represented with dibutyl phthalate where it is known that it operates direction which is not low temperature tackiness, or phase of both is melted, it gives only composition of state where coalescing force is not shown completely with ambient temperature.

[0015] Therefore, so far with hot melt type adhesive composition of SIS type, as softener component case it selects uses inexpensive plasticizer, coalescing force heat resistance retentive force of composition does not reveal fully, at same time room temperature flow property is considerable, there is a problem where occurs only the composition where is large is given, solution was desired.

【0016】また総じてSIS系のホットメルト型粘着剤組成物は耐候性が不足し、熱分解しやすく、熱溶解長期粘度安定性に欠ける等の問題も同時に有している。

【0017】極く最近では、粘着クリープ特性の改善、すなわち粘着凝集力を向上する方法として、例えば分子内に重合性エチレン性二重結合基を導入して紫外線や電子線によって架橋構造を形成するホットメルト型粘着剤組成物、いわゆるラジカル架橋型反応性ホットメルト型粘着剤組成物や、また、分子内にイソシアネート基を含有させたいわゆる湿気硬化型の反応性ホットメルト型粘着剤組成物などが前記課題の解決方法として検討されている。

【0018】しかしまだ非常に高価な組成物である事、鼠取り等の粘着分野に利用すると、逆に凝集力保持力が著しく強すぎる為粘着伸び特性に欠け、捕獲率が極めて低く、鼠捕獲用組成物としては不向きであるという課題を持っている。

【0019】また、SIS樹脂の耐候性の課題に着目して開示された技術として、特開平5-70754号では、SIS樹脂様のベース樹脂として、(メタ)アクリル酸エステルモノマーと比較的高いガラス転移温度を持つポリスチレンの片末端エチレン性二重結合が導入されたポリスチレンセグメントを有するマクロマーとを適宜共重合して得たポリスチレングラフトアクリル樹脂を、ホットメルト用ベース樹脂とする方法が提案されているが、十分な低温強粘着特性を発揮できていない。

【0020】スチレンブロック熱可塑性エラストマーやポリオレフィン樹脂をベース樹脂とし、粘着付与剤およびナフテン系オイルとを含有させたホットメルト組成物の耐熱ブリード性を改善する目的で油ゲル化剤の一種であるN-ラウリル-L-グルタミン酸誘導体を0.01~1重量%添加配合する技術が、特出昭62-301441号に開示し、ホットメルト組成物の粘着物性をあまり変化させる事なく、液状成分の染み出し防止性(耐ブリード性)が大幅改善されるとしている。

【0021】しかし、特出昭62-301441号は基本的にベース樹脂のポリスチレンドメイン相には無く、ゴム相に対し粘着付与剤および軟化剤が相溶する組成物とする事でブリード性の課題を解決しており、ポリスチレンドメイン相

【0016】 In addition it has been discussed also or other problem where as for hot melt type adhesive composition of generally SIS type weather resistance becomes insufficient, thermal decomposition is easy to do, in the heating and melting long period viscosity stability is lacking in same time.

【0017】 Recently, improvement of sticking creep property, namely sticking coalescing force as method which improves, for example, hot melt type adhesive composition which introducing polymerizable ethylenic double bond group into intramolecular, forms cross-linking structure with ultraviolet light and electron beam, so-called radical crosslinking type reactive hot melt adhesive composition, In addition, reactive hot melt adhesive composition of so-called moisture hardening type which contains isocyanate group in the intramolecular, or the like, is examined as solution method of aforementioned problem

【0018】 But it is still very expensive composition, when it utilizes in mouse-catching or other sticking field, conversely, because coalescing force retentive force to be too considerable strong, it has problem that notch and trapping ratio quite are low, unsuitable in sticking elongation property as composition for mousetrapping

【0019】 In addition, paying attention to problem of weather resistance of SIS resin, as technology which is disclosed, with Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-70754 number, SIS resin way as base resin, method which polystyrene graft acrylic resin which it acquires by needed copolymerization doing (meth) acrylic acid ester monomer and macromer which possesses polystyrene segment where single end ethylene double bond of polystyrene which has relatively high glass transition temperature is introduced, is made base resin for hot melt is proposed, not able to show sufficient low temperature strong adhesion characteristic.

【0020】 Styrene block thermoplastic elastomer and polyolefin resin is designated as base resin, with objective which improves heat resistance bleeding property of hot melt composition which contains the tackifier and naphthene type oil, technology which 0.01 to 1 wt% it adds combines N-lauryl-L-glutamic acid derivative which is a one kind of the oil gelling agent, discloses in Japan Patent Application Showa 62-301441 number. We have assumed that bleedproof characteristic (bleed resistance) of liquid component the large width is improved tackiness of hot melt composition without changing excessively.

【0021】 But, as for Japan Patent Application Showa 62-301441 number, it is not a polystyrene domain phase of base resin in basic, by fact that it makes composition where tackifier and softener does blending vis-a-vis rubber phase, solve problem of

に相溶する粘着性付与剤成分及び／または可塑剤成分からなる場合は、凝集力不足になる課題を解決しない。

【0022】以上、SIS系ベース樹脂やその代替ベース樹脂の技術及び軟化剤として使用されるナフテンオイルの配合された組成物等では、総じて、ホットメルトの加熱熔融安定性、耐候性、色相安定性、低臭化が困難等の問題を多く内在させている。

【0023】一般に、鼠やゴキブリなどの小動物を一種類のホットメルト型粘着組成物で捕獲可能とする、タック力と凝集力バランスを合わせ持つ、いわゆる優れた粘接着・伸び追従性（捕獲追従信頼性の意味）と耐熱凝集力（耐熱フロー性）を同時に満足するホットメルト型粘着剤組成物として、公知の紙オムツ用や粘着ラベル用のホットメルト型粘着組成物で対応させようとしてもほとんど満足し得ない。

【0024】従って、鼠探り専用のホットメルト型粘着組成物として現在使用されている系では、例えば重量平均分子量が数十万以上のポリイソブチレンゴムの1～10重量%をベース樹脂とし、これと十分相溶性に富む液状テルペン樹脂やナフテンオイル、液状ポリブテン、液状ポリイソブレンまたはその水添物、液状ポリブタジエンまたはその水添物等から選ばれた1種または混合物の99～90重量%を必須成分とするホットメルト組成物とする事で、優れた捕獲追従信頼性と耐熱フロー性を同時に満足させているのが現状であり、スチレン系モノマーのすくなくとも50重量%以上と、スチレンと共重合可能な他のモノマー類の50重量%以下とのランダム共重合体をベース樹脂として用いたホットメルト型粘着剤組成物は見受けられない。

【0025】一方、市場で安価に入手できる、スチレンなどで代表されるスチレン系モノマーの50重量%以上とアクリル系モノマーとをランダム共重合させて得た、いわゆる熱可塑性スチレン-アクリル樹脂またはその混合樹脂組成物等をベース樹脂成分として含有させたホットメルト型組成物が、例えば、特公昭55-6895号、特公昭58-40183号などによって電子写真用トナーバインダーとして用いられる事が開示されている。

【0026】しかしそれらの熱可塑性スチレン-アクリル樹脂組成物をベース樹脂としてホットメルト型組成物を調製し

bleeding property. When it consists of tackiness providing agent component and/or plasticizer component which blending is done in polystyrene domain phase, the problem which becomes coalescing force insufficient is not solved.

[0022] Above, technology of SIS base resin and replacement base resin, and composition etc where naphthene oil which is used as softener is combined, heating and melting stability of generally and hot melt, weather resistance, hue stability and the odor reduction are indwelling difficult or other problem mainly.

[0023] Generally, mouse and cockroach or other small animal is designated as trappable with hot melt type adhesive composition of the one kind, it has tackiness and coalescing force balance, so-called as hot melt type adhesive composition which satisfies viscous glueing & elongation conforming property (Meaning of reliability for trapping) which is superior and heat coalescing resistance (hot flow resistance) with same time, Corresponding with hot melt type adhesive composition for paper diaper and sticking label of public knowledge, as way it cannot be satisfied for most part.

[0024] Therefore, as mouse-catching private hot melt type adhesive composition, with system which presently is used, for example weight average molecular weight designates 1 to 10 wt% of polyisobutylene rubber above several tens of thousands as the base resin, By fact that it makes hot melt composition which is made essential ingredient 99 to 90 wt% of 1 kind or blend which is chosen from liquid terpene resin and naphthene oil which are rich to fully compatibility with this, liquid polybutene and liquid polyisoprene or hydrate and liquid polybutadiene or hydrate etc, fact that reliability for trapping and hot flow resistance which is superior is satisfied with same time is present state, hot melt type adhesive composition which it uses at least 50 weight % or more of styrenic monomer, random copolymer of 50 weight % or less of copolymerizable other monomer type with styrene, as base resin is not seen.

[0025] On one hand, random copolymerization doing styrenic monomer 50 weight % or more and acrylic type monomer which with market it can procure in inexpensive, is represented with styrene or the like, it acquired, so-called thermoplastic styrene-acrylic resin, or hot melt type composition which contains mixed resin composition etc as base resin component, for example, Japan Examined Patent Publication Sho 55-6895 number, with Japan Examined Patent Publication Sho 58-40183 number or the like being used as electrophotography toner binder is disclosed.

[0026] But manufacturing hot melt type composition with those thermoplastic styrene-acrylic resin composition as base resin,

でも室温でタックが無く、これらのトナー用組成物は基本的に室温で脆いガラス状固体であって、鼠用や紙おむつ用のホットメルト粘着剤組成物としては全く適さない。

【0027】また、一方では前記した特公昭55-6895号や特公昭58-40183号等で代表される、熱可塑性スチレン-アクリル樹脂およびそれらの樹脂組成物と色剤とから調製された電子写真用トナー組成物は、大量に使用されており、その結果として、印字加工された紙が大量に出回り、更にその印字終了古紙からは、近年の紙の再生回収システムの確立に伴って、トナー樹脂組成物を純度良く分別回収する事が可能と成ってきており、その有効利用が求められている。しかし乍ら、電子写真用トナー用に調製された60℃以上のガラス転移温度特性を示す常温で硬質固体である熱可塑性スチレン-アクリル樹脂を、冬場の気温でも十分な強粘着特性を発揮する粘着剤組成物への利用例は見当らない。

【0028】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、45℃の高温に於いても液ダレ性が発生せず、150～200℃の溶融時に低粘度塗布作業性に富み、長時間の加熱熱安定性や、塗工物が耐候性に優れ、且つ色相安定性、低臭性（無臭性）に富む等の、特に鼠取り用として優れるホットメルト粘着剤組成物を提供する事にある。

【0029】より詳しくは特に優れた鼠捕獲追従信頼性と45℃耐熱フロー性を同時に満足させるホットメルト型粘着剤組成物であり、且つスチレン含有量が50重量%を越すスチレン系ビニル単量体からなるランダム共重合体を安価に製造すると同時に、古紙再生システムに於いて回収された熱可塑性スチレン-アクリル共重合-色剤混合樹脂組成物をベース樹脂として使用し、安価な鼠探り用に適した強粘着で粘接着追従性に富むホットメルト粘着剤組成物を提供する事である。

【0030】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するための手段として、鋭意研究した結果、いわゆる電子写真用トナー樹脂が高スチレン-アクリル共重合樹脂として大量にしかも安価に市場で入手できる事に着目し、それらの特定

there is not a tackiness with room temperature. As for composition for these toner, basic being a brittle glass solid with room temperature. As hot melt adhesive composition for mouse-catching or paper diaper it is not suited completely.

[0027] In addition, it is represented with Japan Examined Patent Publication Sho 55-6895 number and Japan Examined Patent Publication Sho 58-40183 number etc which were inscribed, as for thermoplastic styrene-acrylic resin and electrophotography toner composition which is manufactured from those resin composition and coloring, are used by large scale. As result, paper which printing fabrication is done arrives to large scale. Furthermore from printing end old paper, attendant upon the establishment of recycling and recovery system of paper of recent years, toner resin composition purity to be good separation and recovery it has become possible to do, effective use is sought. But, thermoplastic styrene-acrylic resin which is a hard solid with ambient temperature which shows glass transition temperature characteristic of 60 °C or higher which is manufactured to one for electrophotography toner. Utilization example to adhesive composition which shows sufficient strong adhesion characteristic even with the gas temperature of winter location is not found.

[0028]

[Problems to be Solved by the Invention] As for objective of this invention, regarding to high temperature of 45 °C, the liquid drip property does not occur, is rich to low viscosity coating workability when melting 150 to 200 °C. heat stability of long time, painted article in weather resistance is superior, at same time it is rich to hue stability and low odor (odorless), Especially hot melt adhesive composition which is superior as one for mouse-catching is offered.

[0029] Details, it is hot melt type adhesive composition which satisfies mousetrapping following reliability and 45 °C hot flow resistance which especially is superior with same time. At same time random copolymer which consists of styrenic vinyl monomer where styrene content crosses over 50 wt% is produced in inexpensive. Regarding to old paper recycling system, you use thermoplasticity styrene - acrylic copolymerization - coloring mixed resin composition which recovers as base resin. It is to offer hot melt adhesive composition which was suited for one for inexpensive mouse-catching, is rich to adhesion-conforming property with strong adhesion.

[0030]

[To solve problem means in order] As for these inventors, as means in order to solve aforementioned problem, diligent research is done, you pay attention to so-called electrophotography toner resin being able to procure with the

れたトナーバインダー用樹脂、または特定された印字古紙より回収されたトナー組成物等を主なベース樹脂原料としてポリスチレンを溶解する事が可能な可塑剤および特定された変性付与剤とを用いることにより、前記の課題が解決する事を見出し本発明を達成した。

【0031】即ち本発明は、少なくともスチレン系単量体の重量%以上と多くとも50重量%以下のアクリル酸エステル及びまたはメタクリル酸エステルを含むスチレン系単量体を共重合して得られる、2ピーク以上の分子量分布を有し、且つその数平均分子量(Mn)が2,000~100,000、Z平均分子量(Mz)が300,000以上、Z平均分子量と数平均分子量の比(Mz/Mn)が50~600、ガラス転移温度が50~120℃にある熱可塑性スチレン-アクリル樹脂、およびまたは電子写真用トナーとして用いられるのち印字古紙から回収された該熱可塑性スチレン-アクリル樹脂の100重量部に対し、ポリスチレンを可塑化可能な可塑剤の10~150重量部と以下の(A)~(C)の群から選ばれた少なくとも1種の揺変性付与剤の0.01~5重量部とを熔融混合してなるホットメルト型粘着組成物。

(A) 炭素数が12~30の整数のヒドロキシ高級脂肪酸化合物。

(B) シュラック樹脂。

(C) N-ラウリル-L-グルタミン酸- $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジ-N-ラウリル-L-アスパラギン酸- $\alpha$ 、 $\gamma$ -N-ブチルアミド、N-ステアリル-L-グルタミン酸- $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジ-N-ブチルアミド、N-ステアリル-L-アスパラギン酸- $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジ-N-ブチルアミド、N-ラウリル-L-グルタミン酸- $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジ-N-ヘキシルアミドから選ばれた1種または2種以上の混合物。

【0032】また、本発明のホットメルト型粘着組成物の製造法とは、少なくともスチレン系単量体の50~95重量%およびアクリル酸エステルおよびまたはメタクリル酸エステルの1種または2種以上の4.9~49.9重量%およびメタクリル酸の0.1~10重量%とを含有するスチレン系単量体を130~160℃に加熱し、重合率が30~90重量%までバルク重合を行ない、次いでポリスチレンを化できる可塑剤、メルカプタン系連鎖移動剤、重合開始剤、更に必要に応じて溶剤とを加え、同温度域内で溶液重合反応を完結させ、溶剤使用の場合には脱溶剤して高重合体と低分子量重合体混合物を調製し、高分子量重合体と低分子量重合体を固形分重量比で(30~90):(10~10)、かつ混合樹脂の数平均分子量(Mn)が5,

market in large scale and inexpensive high styrene-acrylic copolymer resin, those specific resin toner binder, or specific toner composition which recovers from printed old paper, such as it makes main base resin starting material, by using plasticizer whose it is possible to melt polystyrene and specific thixotropy providing agent, fact that aforementioned problem can solve was discovered and the this invention was achieved.

【0031】Namely this invention, copolymerization doing styrenic vinyl monomer which includes acrylic acid ester and methacrylic acid ester of at least 50 weight % or more of styrenic monomer, at most 50 weight % or less, it is acquired, molecular weight distribution above 2 peak possessing, at same time number average molecular weight (Mn) 2,000 to 15,000, Z average molecular weight (Mz) above 300,000, Ratio (Mz/Mn) of Z average molecular weight and number average molecular weight 50 to 600, thermoplastic styrene-acrylic resin where glass transition temperature is a 50 to 120 °C, and or, hot melt type adhesive composition which vis-a-vis 100 parts by weight of said thermoplastic styrene-acrylic resin which recovers from printed old paper after as electrophotography toner being offered, polystyrene 10 to 150 parts by weight of plasticizing possible plasticizer, at least 0.01 to 5 parts by weight of thixotropy providing agent of 1 kind which is chosen from the group which consists of (A) to (C) below, melting and mixing doing.

(A) Hydroxy higher fatty acid compound of integer of carbon number 12 to 30.

(B) Shellac resin.

(C) Mixture of 1 kind or 2 kinds or more which is chosen from N-lauryl-L-glutamic acid- $\alpha$ , $\gamma$ -di-N-butyl amide, the N-lauryl-L-aspartic acid- $\alpha$ , $\gamma$ -di-N-butyl amide, N-stearyl-L-glutamic acid- $\alpha$ , $\gamma$ -di-N-butyl amide, N-stearyl-L-aspartic acid- $\alpha$ , $\gamma$ -di-N-butyl amide and N-lauryl-L-glutamic acid- $\alpha$ , $\gamma$ -di-N-hexyl amide.

【0032】In addition, manufacturing method of hot melt type adhesive composition of this invention, It regards manufacturing method which designates that styrenic vinyl monomer which contains with at least 50 to 95 wt% of styrenic monomer, and 4.9 to 49.9 wt% of 1 kind or 2 kinds or more of acrylic acid ester and methacrylic acid ester, and 0.1 to 10 wt% of methacrylic acid, heats to 130 to 160 °C, polymerization ratio does bulk polymerization to 30 to 70 wt%. Next, plasticizer which plasticizing it is possible polystyrene, mercaptan chain transfer agent, polymerization initiator, furthermore according to need solvent adding, solution polymerization doing with same temperature intraregional, polymerization reaction completing. In case of solvent use

000~15,000、Z平均分子量(M<sub>z</sub>)が300,000以上、かつZ平均分子量と数平均分子量の比M<sub>z</sub>/M<sub>n</sub>が50~600である熱可塑性スチレン-アクリル樹脂となる様に製造され、最終的に該可塑性スチレン-アクリル樹脂分100重量部に対しポリスチレンを可塑化できる可塑剤の10~150重量部、増粘性付与剤の0.1~5重量部が含まれる様に120~180℃の温度で、熔融混合する事を特徴とする製造方法に関する。

【0033】また、本発明は、上記のホットメルト型粘着剤組成物を厚紙基材の片面に50~500μm、好ましくは200~300μm厚みにホットメルトコートして成る、鼠取り用の粘着マットを提供するものである。

【0034】以下に本発明をより詳細に記述する。

【0035】また以下の記載では、メタクリル酸エステル及びアクリル酸エステルを一括して(メタ)アクリル酸エステルと総称する。

【0036】本発明の目的は、発明の解決しようとする課題(目的)の項で述べた様に、スチレン系単量体の含有量が50重量%以上含有するスチレン系ビニル単量体の共重合体を連続生産可能な製造方法により安価な鼠取り用に適したホットメルト型粘着剤組成物を提供する事、および電子写真用色剤混合トナー樹脂として供された後、印字古紙から分離回収された樹脂をベース樹脂とした安価な鼠取り用に適したホットメルト粘着剤組成物を提供する事であり、その組成物は45℃の高温度に於いても液ダレ性が発生せず、150~200℃の熔融時は低粘度塗布作業性に富み、長時間の熱安定性や色相安定性や耐候性や低臭性に富んだ組成物とする事にある。

【0037】上記した「150~200℃の熔融時は低粘度塗布作業性に富み、長時間の熱安定性」とは、より具体的には

(イ)軟化点温度が60~120℃の範囲にある事、(ロ)150~190℃の範囲の熔融塗工粘度が、B型粘度計測定ローシェアー粘度値で5万センチポイズ以下、好ましくは3万センチポイズ以下、より好ましくは2万センチポイズ以下

solvent removal doing it manufactures high molecular weight polymer and the low molecular weight polymer mixture. high molecular weight polymer and low molecular weight polymer, with solid component weight ratio (30 to 90): (70 to 10), at same time number average molecular weight (M<sub>n</sub>) of mixed resin 5,000 to 15,000, Z average molecular weight (M<sub>z</sub>) above 300,000, at same time in order to become thermoplastic styrene-acrylic resin where ratio M<sub>z</sub>/M<sub>n</sub> of the Z average molecular weight and number-average molecular weight is 50 to 600, it is produced. Vis-a-vis finally said plasticity styrene - acrylic resin amount 100 parts by weight, 10 to 150 parts by weight of plasticizer which plasticizing it is possible polystyrene, 0.1 to 5 parts by weight of thixotropy providing agent is included, with temperature of 120 to 180 °C, melting and mixing it does as the feature.

[0033] In addition, it is something where this invention becomes, in one surface of the thick paper substrate hot melt coating doing above-mentioned hot melt type adhesive composition in 50 to 500 μm, and the preferably, 200 to 300 μm thick offers sticking mat for mouse-catching.

[0034] Below this invention is described in detail.

[0035] In addition with statement below, methacrylic acid ester and acrylic acid ester are named the (meth) acrylic acid ester.

[0036] As for objective of this invention, as expressed with section of the problem (objective) which invention it tries to solve, copolymer of styrenic vinyl monomer which is contained content of styrenic monomer 50 weight % or more, with continuously producible manufacturing method, hot melt type adhesive composition which is suited for one for inexpensive mouse-catching is offered, and it is to offer hot melt adhesive composition which after being offered, as coloring mixed toner resin for electrophotograph is suited for one for inexpensive mouse-catching which designates resin which separation and recovery is done as base resin from the printed old paper. As for composition regarding to high temperature of 45 °C, liquid drip property does not occur, composition which when melting 150 to 200 °C is rich to low viscosity coating workability, is rich to thermal stability, hue stability, weather resistance, low odor of long time.

[0037] You inscribed, "When melting 150 to 200 °C to be rich to low viscosity coating workability, heat stability of long time" with, concrete

(a) Softening point is a range of 60 to 120 °C, (b) melt coating viscosity of range of 150 to 190 °C, with low shear viscosity of B type viscometer measurement below 50,000 centipoise, preferably, below 30,000 centipoise, it is more

下である事、(ハ) 24時間継続して(ロ)の条件下での溶融粘度変化が±10%以内である事、を意味するものである。

【0038】本発明に於いて、前記した「150～200℃の溶融時は低粘度塗布作業性に富み、長時間の熱安定性」は、下記の熱可塑性スチレン-アクリル樹脂をベース樹脂とし、更に後記した可塑剤および揺変性付与剤を含有させる事で特異的に達成される。

【0039】なお、以下の記載では熱可塑性スチレン-アクリル樹脂とは2種以上の混合樹脂組成物を表す。

【0040】すなわち、本発明の熱可塑性スチレン-アクリル樹脂は、少なくともスチレンの50重量%以上と(メタ)アクリル酸エステル単量体の1種または2種以上の50重量%以下からなる、いわゆるスチレン系ビニル単量体を共重合してなる、2ピーク以上の分子量分布を有する、室温でガラス状固体であり、かつその総樹脂の数平均分子量( $M_n$ )が2,000～15,000、好ましくは2,000～10,000、Z平均分子量( $M_z$ )が300,000以上、好ましくは400,000以上で、Z平均分子量と数平均分子量との比 $M_z/M_n$ が50～600、好ましくは50～350の樹脂組成物である。

【0041】上記の該樹脂組成物はすでに電子写真用トナーバインダー樹脂の1種として市場に大量に出回っている。従って電子写真用トナーバインダー樹脂として調製された前記樹脂組成物の内、分子量分布および平均分子量が合致する組成物であれば好ましく使用できる。

【0042】好ましい本発明の熱可塑性スチレン-アクリル樹脂では、少なくともスチレン系単量体の50重量%以上と(メタ)アクリル酸エステルの1種または2種以上の50重量%以下からなるいわゆるスチレン系ビニル単量体をランダム共重合してなる事が肝要である。

【0043】また、より好ましい熱可塑性スチレン-アクリル樹脂は、少なくともスチレンまたは $\alpha$ -メチルスチレンの50重量%以上と、多くとも50重量%以下の(メタ)アクリル酸エステルとを含むスチレン系ビニル単量体を共重合してなる共重合体の高分子量の重合体(以下単に高分子体と呼ぶ)と低分子量の重合体(以下単に低分子体と呼ぶ)との混合物であり、且つ、その混合物は数平均分子量( $M_n$ )が2,000～10,000、Z平均分子量( $M_z$ )が400,000以上で、Z平均分子量と数平均分子量の比( $M_z/M_n$ )が50～350、ガラス転移温度が70～100℃、よ

preferably below 20,000 poise. (c) 24 hours continuing melt viscosity change under condition of (b) is within the  $\pm 10\%$ . It is something which is meant respectively.

[0038] Regarding to this invention, as for "When melting 150 to 200 °C it is rich to low viscosity coating workability. heat stability of long time. " which was inscribed, Below-mentioned thermoplastic styrene-acrylic resin is designated as base resin. Furthermore it is achieved to specific by fact that the plasticizer and thixotropy providing agent which was inscribed is contained.

[0039] Furthermore, with statement below thermoplastic styrene-acrylic resin mixed resin composition of 2 kinds or more is displayed.

[0040] Thermoplastic styrene-acrylic resin of this invention, It consists of at least 50 weight % or more of styrene, 50 weight % or less of 1 kind or 2 kinds or more of (meth) acrylic acid ester monomer, copolymerization doing so-called styrenic vinyl monomer, it becomes, it possesses molecular weight distribution above the 2 peak, it is a glass solid with room temperature, at same time number average molecular weight ( $M_n$ ) of total resin 2,000 to 15,000 and preferably, 2,000 to 10,000. Z average molecular weight ( $M_z$ ) above 300,000 and above preferably, 400,000. Ratio  $M_z/M_n$  of Z average molecular weight and number average molecular weight is resin composition of 50 to 600 and preferably, 50 to 350.

[0041] Above-mentioned said resin composition to market has arrived to large scale as the 1 kind of electrophotography toner binder resin already. Therefore if among aforementioned resin composition which are manufactured as the electrophotography toner binder resin, it is a composition to which molecular weight distribution and average molecular weight coincides, you can use desirably.

[0042] Among thermoplastic styrene-acrylic resin of desirable to this invention, random copolymerization doing so-called styrenic vinyl monomer which consists of at least 50 weight % or more of the styrenic monomer, and 1 kind of (meth) acrylic acid ester or 50 weight % or less of 2 kinds or more, is necessary.

[0043] In addition, more desirable thermoplastic styrene-acrylic resin, copolymerization doing styrenic vinyl monomer which is included at least 50 weight % or more of styrene or the  $\alpha$ -methylstyrene, at most (meth) acrylic acid ester of 50 weight % or less, it becomes, polymer of high molecular weight (Below simply polymer it calls) with polymer of low molecular weight of copolymer (Below simply low molecular weight product it calls) with it is a blend, at same time, as for blend number average molecular weight ( $M_n$ ) 2,000 to 10,000, Z average molecular weight ( $M_z$ ) above 400,000, Ratio

り好ましくは70～85℃にある事がより好ましい。

【0044】更により好ましい本発明の熱可塑性スチレンーアクリル樹脂とは、少なくともスチレン系モノマーの50重量%以上と多くとも50重量%以下の（メタ）アクリル酸エステルを含むスチレン系ビニル単量体を、重合率が30～90重量%まではバルク重合で行ない、次いでポリスチレンを可塑化可能な可塑剤と全仕込単量体中の割合で0.01～1重量%のジビニル化合物および重合開始剤とを追添加し、低粘度化して溶液重合を完結させて得た、いわゆる二段重合法によって得た高分子量重合体と、別個に該スチレン系ビニル単量体を溶液重合法で重合して得た数平均分子量 $M_n$ が1,000～5,000の低分子量重合体との混合樹脂組成物であり、安価に本発明のホットメルト型粘着剤組成物を得る事が出来る点で好ましい。

【0045】また、熱可塑性スチレンーアクリル樹脂が、少なくともスチレン系単量体の50重量%以上と多くとも49.9重量%以下のアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルと更に0.1～10重量%のメタクリル酸を含むスチレン系ビニル単量体を重合率が30～70重量%まではバルク重合で行ない、次いでポリスチレンを可塑化できる可塑剤または溶剤と、全仕込単量体中の割合で0.01～1重量%のジビニル化合物と、更に重合開始剤とを、追添加し低粘度化して、溶液重合を完結させて得た、いわゆる二段重合法によって得た、高分子量重合体と、別個に該スチレン系ビニル単量体を溶液重合法で重合して得た数平均分子量 $M_n$ が1,000～5,000の低分子量の重合体との混合樹脂組成物であり、該樹脂組成物が非トナー用から成っている事は、本発明のホットメルト粘着剤組成物が耐熱フロー性と塗布作業性バランスに富む事から好ましい。

【0046】さらに熱可塑性スチレンーアクリル樹脂が、スチレンおよびまたは $\alpha$ -メチルスチレンの60～95重量%と、片末端ラジカル重合性不飽和結合基を有し重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )の比 $M_w/M_n$ が2以下でかつ重量平均分子量( $M_w$ )が1,000～80,000の範囲にある、いわゆるポリアクリロニトリルセグメントを有するアクリロニトリルマクロマーの0.5～20重量%、（メタ）アクリル酸エステルの4.5～39.5重量%、および0～10重量%のメタクリル酸を含むスチレン系ビニ

( $M_z/M_n$ ) of Z average molecular weight and number average molecular weight 50 to 3500. It is more desirable for glass transition temperature to be for 70 to 100 °C, more preferably and the 70 to 85 °C.

[0044] Furthermore thermoplastic styrene-acrylic resin of a more desirable this invention, styrenic vinyl monomer which includes with at least 50 weight % or more of styrenic monomer, at most (meth) acrylic acid ester of 50 weight % or less, it does with bulk polymerization to polymerization ratio 30 to 90 wt%. Next polystyrene plasticizing possible plasticizer, divinyl compound of 0.01 to 1 wt% with fraction in total added monomer, and polymerization initiator is added, viscosity reduction doing, completing, it acquired solution polymerization. It is a mixed resin composition of high molecular weight polymer which is acquired with so-called two-stage polymerization method, and low molecular weight polymer of the number-average molecular weight  $M_n$  1,000 to 5,000 which it acquires by polymerization doing said styrenic vinyl monomer separately with solution polymerization method. In point which can obtain hot melt type adhesive composition of this invention in inexpensive, it is desirable.

[0045] In addition, thermoplastic styrene-acrylic resin, styrenic vinyl monomer which includes acrylic acid ester and methacrylic acid ester of at least 50 weight % or more of styrenic monomer, at most 49.9 weight % or less, furthermore methacrylic acid of 0.1 to 10 wt%, it does with bulk polymerization to polymerization ratio 30 to 70 wt%. Next, plasticizer or solvent which plasticizing it is possible polystyrene, divinyl compound of 0.01 to 1 wt% with fraction in total added monomer, furthermore polymerization initiator is added, viscosity reduction doing, completing, it acquired solution polymerization, it acquired with so-called two-stage polymerization method. It is a mixed resin composition of high molecular weight polymer, low molecular weight polymer of the number-average molecular weight  $M_n$  1,000 to 5,000 which it acquires by polymerization doing said styrenic vinyl monomer separately with solution polymerization method. As for said resin composition having consisted of tonerless, hot melt adhesive composition of the this invention, is desirable from fact that it is rich to hot flow resistance and coating workability balance.

[0046] Furthermore thermoplastic styrene-acrylic resin, styrenic vinyl monomer which includes with 60 to 95 wt% of styrene and/or methylstyrene, single end radically polymerizable unsaturated bond group possessing, ratio  $M_w/M_n$  of weight average molecular weight ( $M_w$ ) with number average molecular weight ( $M_n$ ) being 2 or less, at same time weight average molecular weight ( $M_w$ ) is a range of 1,000 to 30,000, 0.5 to 20 wt% of acrylonitrile macromer which possesses so-called polyacrylonitrile segment, 4.5 to 39.5 wt% of (meth) acrylic



ル単量体を、重合率で30～70重量%まではバルク重合で行ない、次いでポリスチレンを可塑化できる可塑剤または溶剤と、重合開始剤と、メタアクリル酸がスチレン系ビニル単量体中に存在していない場合に限り更に全仕込単量体中に占める割合で0.01～1重量%のジビニル化合物とを追添加して、系を低粘度化し、溶液重合を完結させて得た、いわゆる二段重合法によって得た高分子量重合体と、別個に該スチレン系ビニル単量体を溶液重合法で重合して得た数平均分子量 $M_n$ が1,000～5,000の低分子量重合体との混合樹脂組成物である事は、本発明のホットメルト粘着剤組成物が耐熱凝集力にすぐれる作用効果を有する事から好ましい。

【0047】更にまた、熱可塑性スチレン-アクリル樹脂が、スチレン系単量体の49.5～89.5重量%と、片末端重合性不飽和結合を有し重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )の比 $M_w/M_n$ が2以下でかつ重量平均分子量( $M_w$ )が1,000～15,000の範囲にあるいわゆるポリスチレンセグメントを有するポリスチレンマクロマーの0.5～20重量%、(メタ)アクリル酸エステルの4.4～40重量%、および0.1～10重量%のメタアクリル酸とを含むスチレン系ビニル単量体を、重合率で30～70重量%まではバルク重合で行ない、次いでポリスチレンを可塑化できる可塑剤または溶剤と全仕込単量体中に占める割合で0.01～1重量%のジビニル化合物と更に重合開始剤とを追添加し、系を低粘度化し、溶液重合を完結させて得た、いわゆる二段重合法によって得た高分子量の重合体と、別個に該スチレン系ビニル単量体を溶液重合法で重合して得た数平均分子量 $M_n$ が1,000～5,000の低分子量の重合体との混合樹脂組成物である事は、本発明のホットメルト粘着剤組成物の糸引き塗布作業性が良好となる事から好ましい。

【0048】また本発明の熱可塑性スチレン-アクリル樹脂は、その100重量部に対し色剤が1～20重量部の範囲で溶融混合されて、電子写真用トナーとして供され、次いでその印字古紙から分離回収された、樹脂100重量部に対しカーボンブラックで代表される色剤の1～20重量部、好ましくは1～15重量部、より好ましくは1～10重量部、最も好ましくは1～5重量部が混合された、いわゆる回収トナーであることが、資源の有効利用となる事から好ましい。

acid ester, and methacrylic acid of 0 to 10 wt%, it does with bulk polymerization with polymerization ratio to 30 to 70 wt%. Next, plasticizer or solvent which plasticizing it is possible polystyrene, polymerization initiator, furthermore adding divinyl compound of 0.01 to 1 wt% with fraction which is occupied in total added monomer only when methacrylic acid does not exist in styrenic vinyl monomer. viscosity reduction it did system, completing it acquired solution polymerization, being a mixed resin composition of high molecular weight polymer which is acquired with so-called two-stage polymerization method, and low molecular weight polymer of the number-average molecular weight  $M_n$  1,000 to 5,000 which it acquires by polymerization doing said styrenic vinyl monomer separately with solution polymerization method, it is desirable from fact that it possesses acting effect where the hot melt adhesive composition of this invention is superior in heat coalescing resistance.

[0047] Furthermore and, styrenic vinyl monomer which is included thermoplastic styrene-acrylic resin, 49.5 to 89.5 wt% of styrenic monomer, single end polymerizable unsaturated bond possessing, ratio  $M_w/M_n$  of weight average molecular weight ( $M_w$ ) and number average molecular weight ( $M_n$ ) being 2 or less, at same time weight average molecular weight ( $M_w$ ) is a range of 1,000 to 15,000, 0.5 to 20 wt% of polystyrene macromer which possesses so-called polystyrene segment, 4.4 to 40 wt% of (meth) acrylic acid ester, and methacrylic acid of 0.1 to 10 wt%, it does with bulk polymerization with polymerization ratio to 30 to 70 wt%. Next, plasticizer or solvent which plasticizing it is possible polystyrene, divinyl compound of 0.01 to 1 wt% with fraction which is occupied in total added monomer, furthermore polymerization initiator is added. viscosity reduction it did system, completing it acquired solution polymerization, being a mixed resin composition of high molecular weight polymer which is acquired with so-called two-stage polymerization method, low molecular weight polymer of number-average molecular weight  $M_n$  1,000 to 5,000 which it acquires by polymerization doing said styrenic vinyl monomer separately with solution polymerization method, it is desirable from fact that thread-pulling coating workability of hot melt adhesive composition of this invention becomes satisfactory.

[0048] In addition as for thermoplastic styrene-acrylic resin of this invention, coloring melting and mixing being done with range of 1 to 20 parts by weight vis-a-vis 100 parts by weight, it was offered separation and recovery was done from printed old paper as electrophotography toner, 1 to 20 parts by weight of coloring which is represented with carbon black vis-a-vis the resin 100 parts by weight, preferably, 1 to 15 parts by weight, more preferably 1 to 10 parts by weight, most preferably and 1 to 5 parts by weight were mixed, to be a so-called recovered toner, it is desirable from fact that it becomes effective use of

【0049】更に熱可塑性スチレン-アクリル樹脂は、前記した様に、高分子体と低分子体とを含む混合物であり、高分子体はスチレン系ビニル単量体の重合率が30～70重量%まではバルク重合で行ない、次いでポリスチレンを可塑化できる可塑剤と重合開始剤とを追添加し、低粘度化して溶液重合を完結させて得、一方低分子体は別個にまたは同一釜中で三段目の溶液重合法によって得、最終的にその混合割合は高分子体：低分子体の固形分重量比で(30～90)：(70～10)、好ましくは(30～80)：(70～20)、より好ましくは(30～70)：(70～30)、より最も好ましくは(40～70)：(60～30)とする事は、本発明の組成物の熔融作業粘度と粘着物性を同時に容易に満足する事から最も好ましい。

【0050】さらに前記した低分子体の数平均分子量 $M_n$ が1,000～5,000の、少なくともスチレン系モノマーの50重量%以上と多くとも50重量%以下の(メタ)アクリル酸エステルとを含むスチレン系ビニル単量体を共重合して成るものである。

【0051】なお、本発明の熱可塑性スチレン-アクリル樹脂の成分である低分子体とは、少なくともスチレン系モノマーの50重量%以上と多くとも50重量%以下の(メタ)アクリル酸エステルとを含むスチレン系ビニル単量体を用いて、一段で溶液重合を完結させて得たものが代表的である。

【0052】本発明の熱可塑性スチレン-アクリル樹脂では、前記した様に、高分子重量体の単独または高分子重量体と低分子重量体との熔融混合物とする事で良く、高分子重量体はスチレン系ビニル単量体を重合温度60～160℃で重合率が30～90重量%、好ましくは40～80重量%、より最も好ましくは50～70重量%まではバルク重合を行ない、次いで可塑剤と重合開始剤を追添加し、引続き重合温度60～160℃にて溶液重合を継続する二段重合法または多段重合法によって製造されたZ平均分子量が300,000以上の重合体組成物とする事が好ましい。

【0053】その理由は、高分子重量体のZ平均分子量が300,000以下である場合は、得られるホットメルト粘着剤組成物の凝集力が低下し、粘着特性をあまり低下させない

resource.

【0049】 Furthermore thermoplastic styrene-acrylic resin, as before inscribed, is blend which includes polymer and low molecular weight product. polymerization ratio of styrenic vinyl monomer to 30 to 70 wt% does polymer with bulk polymerization. Next, it adds with plasticizer and polymerization initiator which plasticizing it is possible polystyrene. viscosity reduction doing, solution polymerization completing, it can obtain, low molecular weight product, separately or in same kettle, can obtain with solution polymerization method of the third stage. As for mixture fraction of finally with solid component weight ratio of polymer : low molecular weight product, (30 to 90): (70 to 10), preferably, (30 to 80): (70 to 20), more preferably and (30 to 70): (70 to 30). From most preferably and (40 to 70): (60 to 30) with, it is most desirable from fact that it is satisfied with molten working viscosity and tackiness of composition of this invention same time easily.

【0050】 Furthermore it is something which becomes by copolymerization doing styrenic vinyl monomer which includes with (meth) acrylic acid ester number average molecular weight  $M_n$  1,000 to 5,000 of low molecular weight product which was inscribed, at least 50 weight % or more of styrenic monomer, at most 50 weight % or less.

【0051】 Furthermore, as for low molecular weight product which is a one component of thermoplastic styrene-acrylic resin of the this invention, Making use of styrenic vinyl monomer which includes (meth) acrylic acid ester of at least 50 weight % or more of styrenic monomer, at most 50 weight % or less, those which completing, acquire solution polymerization with one step are therepresentative.

【0052】 With thermoplastic styrene-acrylic resin of this invention, way before you inscribed, it is good being a thing which is alone of the polymer weight, or is made molten mixture of polymer weight and low molecular weight weight. As for high molecular weight polymer styrenic vinyl monomer with polymerization temperature 60 to 160 °C, polymerization ratio 30 to 90 wt%, preferably, 40 to 80 wt%, most preferably to 50 to 70 wt% bulk polymerization is done. Next, plasticizer and polymerization initiator are added. Continuously, to make polymer composition above Z average molecular weight 300,000 it is desirable to be produced by two-stage polymerization method or multistage polymerization method which continues solution polymerization with polymerization temperature 60 to 160 °C.

【0053】 As for reason, when it is a Z average molecular weight 300,000 or below of polymer weight, coalescing force of hot melt adhesive composition which is acquired decreases. Doing

範囲の揺変性付与剤の添加使用を行なっても改善されず、しばしば室温～50℃で極めてフロー性の組成物しか得られない問題を発生するからである。従って、フロー性を十分解決する為にはおのずと大量の揺変性付与剤を用いる事が必要となり、その結果、低温時の強粘着特性（低温タック力）や風補足伸び追従信頼性が極めて低下するからである。

【0054】一方、前記低分子量体はスチレン系ビニル単量体をすでに公知の方法で得たものであっても良く、特に制約は無いが、例えばバルク重合法や溶液重合法でスチレン系ビニル単量体の重合を完結させる事で良く、安価に得られる方法としては重合温度として190～230℃の溶液重合法で得た物が最も好ましい。

【0055】本発明の該熱可塑性スチレン-アクリル樹脂では高分子重合体と低分子重合体とを固形分量比で（30～90）：（70～10）で配合される事が好ましい。より好ましくは（30～80）：（70～20）、最も好ましくは（50～85）：（50～20）である。その理由は、高分子量体が樹脂中に占める割合が30重量%以下の場合、得られるホットメルト粘着剤組成物の凝集力が極めて低くなり、90重量部以上では得られるホットメルト粘着剤組成物が高粘度となりすぎるからである。

【0056】また、混合物である本発明の該熱可塑性スチレン-アクリル樹脂は、その混合物の数平均分子量（ $M_n$ ）が2,000～15,000、Z平均分子量（ $M_z$ ）が300,000以上、より好ましくは400,000以上で、Z平均分子量と数平均分子量との比 $M_z/M_n$ が50～600の範囲、好ましくは50～350の範囲とする事は、極めて本発明のホットメルト粘着剤組成物を得る上で肝要なことであり、以下にその理由を説明する。

【0057】すなわち、 $M_n$ が2,000以下で且つ $M_z/M_n$ 比が30以下では、最終的に得られるホットメルト粘着剤組成物は耐熱フロー特性に欠け、経時で液ダレを発生する（45℃耐熱フロー性の課題）問題があるからである。

【0058】一方、 $M_n$ が15,000以上で且つ $M_z/M_n$ 比が600以上では、本発明の組成物として仕上げた際の一般的塗工温度である180℃溶融温度付近では、熱可塑性の流動性がほとんど損われ、本発明の最適目標作業溶融粘度として挙げた5万センチポイズをはるかに超える粘性を示す事となり、従って塗布作業性に欠けるからである。

addition use of thixotropy providing agent of range which does not decrease excessively, it is not improved sticking characteristic. Only composition where quite flow property is high often with room temperature to 50℃ the problem which is not acquired is generated. Therefore, in order fully to solve flow property, it becomes necessary to use thixotropy providing agent of large scale. Because as a result, strong adhesion characteristic (low temperature tackiness) and reliability in conforming and elongating to trap mice at time of low temperature quite decreases.

[0054] Aforementioned low molecular weight substance is good being something which already acquires styrenic vinyl monomer with known method, especially is not restriction. polymerization of styrenic vinyl monomer it is good being a thing which completes with the for example bulk polymerization method, solution polymerization method. As method which is acquired to inexpensive those which are acquired with solution polymerization method of 190 to 230℃ as polymerization temperature are most desirable.

[0055] With said thermoplastic styrene-acrylic resin of this invention, it is desirable with the solid component weight ratio to be combined with polymer and low molecular weight polymer (30 to 90): (70 to 10). more preferably (30 to 80): (70 to 20). most preferably (50 to 85): it is a (50 to 20). As for reason, when fraction which high molecular weight product occupies in the resin is 30 weight % or less, coalescing force of hot melt adhesive composition which is acquired quite becomes low. With 90 parts by weight or more hot melt adhesive composition which is acquired becomes too high viscosity.

[0056] In addition, as for said thermoplastic styrene-acrylic resin of this invention which is a blend, number average molecular weight ( $M_n$ ) of blend 2,000 to 15,000, Z average molecular weight ( $M_z$ ) above 300,000, above more preferably and 400,000, Ratio  $M_z/M_n$  of Z average molecular weight and number average molecular weight range of 50 to 600, range of preferably, 50 to 350, when obtaining hot melt adhesive composition of this invention, it is necessary, the reason of below is explained.

[0057] Namely,  $M_n$  being 2,000 or below and  $M_z/M_n$  ratio with 30 or below. finally hot melt adhesive composition which is acquired is lacking in heat resistance flow characteristic. There is a (problem of 45℃ hot flow resistance) problem which generates liquid drip with passage of time.

[0058] On one hand,  $M_n$  above 15,000 and  $M_z/M_n$  ratio above 600, case where it finishes as composition of this invention near 180℃ melt temperature which is a general painting temperature, thermoplastic flow property is impaired for most part, viscosity which exceeds 50,000 centipoise which you list as optimum goal work melt viscosity of the this invention is

【0059】特に本発明では該熱可塑性スチレン-アクリル樹脂が、高分子量体のガラス転移温度が低くとも60℃以上のガラス状固体、低分子量体のガラス転移温度が低くとも70℃以上のガラス状固体とする事は、本発明の主旨から大いに好ましい。

【0060】本発明の熱可塑性スチレン-アクリル樹脂では、前記した様に、特にZ平均分子量を特定された値以上とする事が重要である。Mzが300,000を超える熱可塑性スチレン-アクリル樹脂であれば、本発明のホットメルト粘着剤組成物の特徴として、主要な目的である耐熱凝集力が十分で且つ適度なタックと粘着伸び追従性を確保でき、1年間を通じて、親鼠への補足率信頼性が高い事が上げられる。

【0061】一般に、Mzの大きい高分子量体の製造方法としては、溶液重合法により溶剤と重合開始剤の存在下に於いて、低温で重合速度を低下させて重合し、Z平均分子量の大きな重合体を得る方法が知られている。しかしこの方法では、低温重合で十分おきなZ平均分子量を得るためには長時間を要し、生産性がきわめて不良であり、高コストとなる問題がある。従って、本発明で使用する熱可塑性スチレン-アクリル樹脂の高分子量重合体を得る方法としてこの方法を採用しても何等問題ないが、あまり好ましい方法とは言えない。

【0062】従って本発明の重合体組成物の好ましい製造方法としては、スチレン系ビニル単量体を60～140℃の温度で高重合率までバルク重合法によって重合を行なった後、必要量の可塑剤と、重合温度設定管理上どうしても必要とする際にはさらにキシレン、トルエン、シクロヘキサンで代表される低沸点溶剤を介在させ、重合開始剤を追添加し、二段目の溶液重合を完結させる等の、いわゆる公知の二段重合法を採用することによって安価に連続生産可能な点から好ましい方法として挙げられる。

【0063】また、高分子量体の分子量をおおきくする目的において公知の別の重合方法では、懸濁重合法や乳化重合法が一般的に良く知られているが、重合時に用いる乳化剤や分散剤が分散媒の水と重合体粒子の相互に共存する為、乳化剤や分散剤を十分に除去する事が困難であり、さらにこれらの

shown. Therefore because lacking in coating workability.

[0059] With especially this invention said thermoplastic styrene-acrylic resin, as for making glass solid of glass transition temperature of high molecular weight product is 60 °C or higher, glass solid of glass transition temperature of low molecular weight substance to be low 70 °C or higher, it is desirable greatly from gist of this invention.

[0060] With thermoplastic styrene-acrylic resin of this invention, as before inscribed, it is important to make above value which especially Z average molecular weight specific is done. If it is a thermoplastic styrene-acrylic resin where Mz exceeds 300,000, as feature of hot melt adhesive composition of this invention, heat coalescing resistance which is a principal objective being fully, at same time be able to guarantee moderate tackiness and sticking elongation conforming property. through year, trapping reliability to adult mouse is high.

[0061] Generally, as manufacturing method of high molecular weight product where Mz is large, regarding under existing of solvent and polymerization initiator with solution polymerization method, decreasing polymerization it does polymerization velocity with low temperature. method which obtains big polymer of Z average molecular weight is known. But with this method, in order fully it is large to obtain the Z average molecular weight with low temperature polymerization, long time is required, productivity is quite deficiency. There is a problem which becomes high cost. Therefore, as method which obtains high molecular weight polymer of thermoplastic styrene-acrylic resin which is used with this invention, adopting this method, there is not a problem, but you cannot call the excessively desirable method.

[0062] Therefore as manufacturing method where polymer composition of this invention is desirable, styrenic vinyl monomer, doing polymerization with temperature of 60 to 140 °C with bulk polymerization method to high degree of polymerization, after, when plasticizer of necessary amount and when it is necessary for polymerization temperature control, furthermore low boiling point solvent which is represented with xylene, toluene and cyclohexane lying between, polymerization initiator is added. solution polymerization of second step it completes such as, by adopting two-stage polymerization method of so-called public knowledge it is listed in inexpensive as the desirable method from continuously producible point.

[0063] In addition, in objective which enlarges molecular weight of high molecular weight product with another polymerization method of public knowledge, suspension polymerization method and emulsion polymerization method are known generally well. Because emulsifier and dispersant which is used at

不純物の除去を一定に管理する事はより困難である。

【0064】それゆえ、公知の懸濁重合法や乳化重合法で得た場合の熱可塑性スチレン-アクリル樹脂の高分子重合体では、本発明の目的である無色色相安定性や熱溶解粘度の長期安定性および耐候性などが十分に確保されない等の問題を内在することから、本発明では好ましい方法ではない。

【0065】また、バルク重合法と溶液重合法により、テトラヒドロフランまたは本発明の必須成分である可塑剤に対し、不溶解分をもたらさない、いわゆる完全溶解タイプの非架橋重合体とする、かつ前記した $M_z/M_n$ の比が大きい本発明の樹脂混合物と同様な樹脂を得る重合方法としては、初期仕込モノマーの30~90重量%までは温度60~150℃でバルク重合を行ない、次いで低沸点溶剤を添加して系の粘度を減粘し、更に重合開始剤を添加し重合を完結し、脱溶剤を同温度で行なう、無溶剤の電子写真用のトナー用バインダー樹脂組成物の製造方法が良く知られており、その方法で製造されることは何等問題ない。

【0066】しかし、この合成方法に於いて、第2段の溶液重合にポリスチレンを可塑化または溶解可能な可塑剤を存在させた例は公知トナー樹脂の製造において見当らず、また溶液重合に於いて、可塑剤の存在によって高 $M_z$ の分子量を与えるか否かの報告例も見当らなかったが、種々検討した結果、何等該可塑剤による溶液重合法であっても本発明に添った目的の樹脂を合成する事が判明した。従って、ベース樹脂の製造と最終的な粘着剤組成物製造が同一の釜で可能な事が判明し、この製造方法・手法は低コストな本発明の組成物を与える方法として極めて重要である。

【0067】すなわち、本発明の重合体の好ましい製造方法の一つは、前記した熱可塑性スチレン-アクリル樹脂を製造する同一釜内で、ポリスチレンを可塑化または溶解できる公知の可塑剤を含む系で本発明の前記非トナー用の熱可塑性スチレン-アクリル樹脂を二段重合方法によって製造後、必要に応じて可塑剤の追加と以下に記載の揺変性付与剤とを熱混合して調製する前記本発明の製造方法が低コスト化になり好ましい方法である。特に理由として挙げるならば、公知のア

time of polymerization contents, the water and polymer particle of dispersion medium uniformly, It is difficult to remove emulsifier and dispersant in fully. Furthermore it is further difficult to manage removal of these impurity uniformly.

[0064] Consequently, with polymer of thermoplastic styrene-acrylic resin when it acquires with the suspension polymerization method, emulsion polymerization method of public knowledge, from fact that problem which colorless hue stability which is a objective of this invention, long period stability of hot melting viscosity, and weather resistance or the like, is not guaranteed, with this invention it is not a desirable method.

[0065] In addition, with bulk polymerization method and solution polymerization method, vis-a-vis tetrahydrofuran, or plasticizer which is a essential ingredient of this invention, insoluble fraction is not brought, It makes uncrosslinked polymer of so-called complete dissolution type, at same time as polymerization method which obtains resin which is similar to resin mixture of this invention which ratio of  $M_z/M_n$  which was inscribed is large, to 30 to 90 wt% of initial stage component monomer bulk polymerization is done with temperature 60 to 150 °C. Next, adding low boiling point solvent, reduced viscosity it does viscosity of system, furthermore it adds polymerization initiator and polymerization completes, solvent removal is done with same temperature, manufacturing method of binder resin composition for toner of electrophotograph of solventless is known well, being produced with method there is not a problem.

[0066] But, regarding to this synthetic method, as for example which exists polystyrene, the plasticizing, or soluble plasticizer in solution polymerization of second step, at time of producing public knowledge toner resin not being found. In addition regarding to solution polymerization, either reported example of whether or not which gives molecular weight of high  $M_z$  with existence of the plasticizer was not found, various was examined. Being a solution polymerization method due to said plasticizer, synthesizing resin of objective which accompanies to this invention was ascertained. Therefore, production and final adhesive composition manufacture of base resin being same kettle, possible thing is ascertained. This manufacturing method technique quite is important as method which gives composition of the inexpensive this invention.

[0067] As for one of manufacturing method where polymer of namely, this invention is desirable, inside same kettle which produces thermoplastic styrene-acrylic resin which was inscribed, polystyrene, with system which includes plasticizing, or plasticizer of public knowledge which can be melted, thermoplastic styrene-acrylic resin of aforementioned tonerless of this invention with two-stage polymerization method, after producing, according to need addition of plasticizer, below

クリルストナー用バインダー樹脂の重合方法では、溶液重合場に低沸点溶剤が必須と言われ、従って、[0068]に固体を取り出す際は、脱溶剤工程が必須であるからである。前記した本発明のホットメルト粘着剤組成物製造方法では脱溶剤工程が省略出来、バッチ式または連続式に安価に製造可能である事が明確であるからである。

【0068】本発明に於けるステレン系ビニル単量体とは、少なくとも50重量%以上のステレン系モノマーと以下に記載するおおくとも50重量%以下の(メタ)アクリル酸エステルから選ばれた1種または2種以上の単量体成分を含有した単量体混合物を指す。

【0069】ステレン系モノマーとしては、ステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、ビニルトルエン、クロロステレン、イソプロペニルフェノール、イソプロペニルベンジルイソシアネート、イソプロペニルジメチルベンジルイソシアネート、*o*, *m*, *p*-メチルステレン等が挙げられる。好ましくはステレンと $\alpha$ -メチルステレンである。

【0070】(メタ)アクリル酸エステルとしては、メタクリル酸エステルおよびまたはアクリル酸エステルであり、アクリル酸エステルの代表例は、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フルフリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ジメチルアミノメチルエステル、アクリル酸ジメチルアミノエチルエステルがあげられる。

【0071】一方、メタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フルフリル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノメチルエステル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルエステルが代表的である。

【0072】また本発明のステレン系ビニル単量体には、前記した以外の単量体を10重量%を超えない範囲、より好ましくは5重量%を超えない範囲、また更に好ましくは0.1~3重量%の範囲で使用する事は何等問題がなく、その代表的例としてはマレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル等の不飽和脂肪酸ジエステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の

heat mixing thixotropy preventing agent which is stated, it manufactures. manufacturing method of aforementioned this invention, it is a method which becomes cost reduction and is desirable. Especially you list as reason if is, with polymerization method of binder resin for the acrylic type toner of public knowledge. Saying that low boiling point solvent is necessary in solution polymerization site. Therefore because case where finally solid is removed, solvent removal step is necessary. solvent removal step be able to abbreviate with hot melt adhesive composition manufacture method of this invention which was inscribed. It is clear in batch type or continuous system to be a producible in inexpensive.

[0068] Styrenic vinyl monomer in this invention, containing monomer component of 1 kind or 2 kinds or more which is chosen from, at least styrenic monomer of 50 weight % or more, (meth) acrylic acid ester of at most 50 weight % or less, it points to monomer blend which becomes.

[0069] As styrenic monomer, you can list styrene,  $\alpha$ -methyl styrene, vinyl toluene, chlorostyrene, the isopropenyl phenol, isopropenyl benzyl isocyanate, isopropenyl dimethyl benzyl isocyanate and *o*, *m*, *p*-methylstyrene etc. It is a preferably, styrene and a  $\alpha$ -methylstyrene.

[0070] (Meta) As acrylic acid ester, it is a methacrylic acid ester and or a acrylic acid ester. As for representative example of acrylic acid ester, it can list for example methyl acrylate, ethyl acrylate, the propyl acrylate, butyl acrylate, octyl acrylate, cyclohexyl acrylate, lauryl acrylate, stearyl acrylate, the benzyl acrylate, furfuryl acrylate, hydroxyethyl acrylate, hydroxybutyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, acrylic acid dimethylamino methyl ester and the dimethyl aminoethyl acrylate ester.

[0071] On one hand, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, butyl methacrylate, octyl methacrylate, the cyclohexyl methacrylate, lauryl methacrylate, stearyl methacrylate, benzyl methacrylate, furfuryl methacrylate, hydroxyethyl methacrylate, the hydroxybutyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, dimethylamino methyl methacrylate ester and dimethyl aminoethyl methacrylate ester are representative as methacrylic acid ester.

[0072] In addition in styrenic vinyl monomer of this invention, other than inscribing the monomer range which does not exceed 10 wt%, range which does not exceed more preferably 5 wt%, In addition from furthermore with range of preferably, 0.1 to 3 wt%, using not to be a problem such as what, as representative example. mono alkyl ester monomer of dibutyl maleate, dioctyl maleate, dibutyl fumarate, dioctyl fumarate

ビニルエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの含窒素ビニル単量体、アクリル酸、メタクリル酸、ケイヒ酸などの不飽和カルボン酸類、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸類、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノオクチルなどの不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル単量体類、スチレンスルホン酸、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-置換アクリルアミド、N-置換メタアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸である。

【0073】また特殊な例として、片末端ラジカル重合性のビニル基を有する重量平均分子量1万未満のポリアクリロニトリル、同ポリシリコン、同ポリスチレン、同ポリアクリル酸ブチル、同ポリメタクリル酸メチル、同ポリスチレンで代表される通称マクロマーと言われる重合性ポリマー等が挙げられ、特にその内では片末端ラジカル重合性官能基が(メタ)アクリロイル基である前記マクロマーは好ましい例である。ビニル単量体中に20重量%を超えない範囲、好ましくは10重量%を超えない範囲、より好ましくは5重量%を超えない範囲で使用する事は何等問題ない。

【0074】なお、本発明に於いては、高分子量体の製造時の好ましいスチレン系ビニル単量体としては、スチレンおよびまたは $\alpha$ -メチルスチレンの50~85重量%と、0.1~3重量%のメタクリル酸と12~49.5重量%のアクリル酸2-エチルヘキシルおよび/またはアクリル酸n-ブチルとから成る単量体組成とする事が好ましい。理由は高分子体のMzが400,000以上とする事が容易なことからである。

【0075】また本発明では、高分子量体の製造時の最も好ましいスチレン系ビニル単量体としては、スチレンおよびまたは $\alpha$ -メチルスチレンの60~95重量%と、片末端(メタ)アクリロイル基を有し重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnが2以下でかつ重量平均分子量(Mw)が1,000~30,000の範囲にある、いわゆるポリアクリロニトリルセグメントを有するアクリロニトリルマクロマーの0.5~20重量%、および(メタ)アクリル酸エステルの4.5~39.5重量%、及び0~10重量%のメタクリル酸とを含む単量体組成物があげられる。理由は高分子量体のMzが400,000以上でかつポリアクリロニトリルのマイクロドメイン構造体形成能が期待でき、揺変性付与作用効果および耐熱特性効果が最も顕著に表れるからである。

【0076】本発明では、上記スチレン系ビニル単量体を用

or other unsaturated fatty acid diester, vinyl acetate, the vinyl propionate or other vinyl esters, acrylonitrile, methacrylonitrile or other nitrogen-containing vinyl monomer, acrylic acid, methacrylic acid, cinnamic acid or other unsaturated carboxylic acids, the maleic acid, maleic anhydride, fumaric acid, itaconic acid or other unsaturated dicarboxylic acids, monobutyl maleate, monooctyl maleate, the monobutyl fumarate and monooctyl fumarate or other unsaturated dicarboxylic acid, it is a styrene sulfonic acid, a acrylamide, a methacrylamide, a N-substituted acrylamide, a N-substituted methacrylamide and a acrylamide propane sulfonic acid.

[0073] In addition as special example, polymerizable polymer etc which is called common name macromer which is represented with polyacrylonitrile under weight average molecular weight 10,000 which possesses vinyl group of one terminal radical polymerizability, same poly silicon, same polystyrene, same poly butyl acrylate, same poly methyl methacrylate and the same polystyrene listing. Among especially those aforementioned macromer where one terminal radical polymerizable functional group is the(meth) acryloyl group is desirable example, range which does not exceed 20 wt% in vinyl monomer, range which does not exceed preferably, 10 wt%, using with range which does not exceed more preferably and the 5 wt% there is not a problem

[0074] Furthermore, regarding to this invention, when producing high molecular weight product as the desirable styrenic vinyl monomer, It is desirable to make monomer composition which consists of 50 to 85 wt% of styrene and/or methylstyrene, methacrylic acid of 0.1 to 3 wt%, 2-ethylhexyl acrylate of 12 to 49.5 wt%, and/or n-butyl acrylate. Reason is, from that it is easy for Mz of polymer to make above 400,000.

[0075] In addition with this invention, when producing high molecular weight product as most desirable styrenic vinyl monomer, It can list monomer composition which 60 to 95 wt% of styrene and/or methylstyrene, 0.5 to 20 wt% of acrylonitrile macromer which single end (meth) acryloyl group possessing. Ratio Mw/Mn of weight average molecular weight (Mw) and number average molecular weight (Mn) being 2 or less, at same time weight average molecular weight (Mw) is a range of 1,000 to 30,000, possesses so-called polyacrylonitrile segment, and 4.5 to 39.5 wt% of (meth) acrylic acid ester, and methacrylic acid of 0 to 10 wt%, is included. As for reason Mz of high molecular weight product above 400,000, at same time be able to expect micro domain structure forming ability of polyacrylonitrile, thixotropy-providing effect and heat resistance effect most is expressed to remarkable.

[0076] With this invention, when high molecular weight polym

いて高分子量重合体を製造するに際し、重合開始剤を使用する事なしに60～150℃の温度でバルク重合を行ない、その後可塑剤と重合開始剤を添加し、溶液重合させて重合を完結する、いわゆる二段重合方法や多段重合法を取る方法が好ましい。

【0077】その際に得られる重合体のMzは重合率によって大きく支配される事が一般的である。したがって、Mzの大きい重合体を得ようとする場合、バルク重合に於ける重合率が30～90重量%、好ましくは40～85重量%、より最も好ましくは40～80重量%まで重合開始剤の無い重合方法で進める事が最も重要な点として挙げられる。重合率が30重量%未満ではMzの増大は望めないし、90重量%を越すと系の粘度が著しく増大し生産上に難を生じるからである。

【0078】バルク重合の停止は単に一旦冷却するかまたは冷可塑剤を添加するなどの方法によって達成される。冷可塑剤の代りに溶剤を併用または代替使用する事も本発明の製造方法として包含される。溶剤使用の場合は重合完結後に脱溶剤化し、完全可塑剤置換する事で達成される。

【0079】バルク重合後の溶液重合は、通常、温度60～150℃で行なうが、分子量調節の目的で前記温度範囲以外であっても目的が達成されれば特に限定されない。溶液重合の開始は可塑剤に均一に溶解させた重合開始剤を1～20時間かけて連続的に、または分割間欠的に添加して行なわれるが、分割添加では重合開始剤濃度の変化が大きく、分子量の再現性にやや欠ける傾向がある為に連続添加の方がより好ましい。

【0080】本発明記載の重合開始剤としては、公知のすべての物が使用可能である。

【0081】特に例をあげれば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサノール-2-ニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-2, 2'-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)などのアゾ系開始剤類、メチルエチルケトンパーオキシド

er is produced making use of the above-mentioned styrenic vinyl monomer, without using polymerization initiator bulk polymerization is done with the temperature of 60 to 150 °C. It adds after that plasticizer and polymerization initiator, solution polymerization does and polymerization completes method which takes so-called two-stage polymerization method and multistage polymerization method is desirable.

[0077] As for Mz of polymer which is acquired to that occasion, it is general to be controlled largely by polymerization ratio. Therefore, when it tries to obtain polymer where Mz is large, polymerization ratio in bulk polymerization 30 to 90 wt% and preferably, 40 to 85 wt%, to most preferably 40 to 80 wt%, advancing with polymerization method which does not have polymerization initiator it is listed as the most important point. polymerization ratio under 30 wt% cannot desire increase of Mz. When 90 wt% is crossed over, viscosity of system increases considerably. In regard to production difficulty is caused.

[0078] Stop of bulk polymerization is achieved by method which cools simply, or once adds cold plasticizer. It is included solvent in place of cold plasticizer combined use or substitution use as manufacturing method of this invention. In case of solvent use solvent removal it does after polymerization completion, complete plasticizer it is achieved by fact that it substitutes.

[0079] Usually, it does solution polymerization after bulk polymerization, with temperature 60 to 150 °C, being other than aforementioned temperature range with objective of molecular weight adjustment, if objective is achieved, especially it is not limited. As for start of solution polymerization 1 to 20 hour applying polymerization initiator which is melted in uniform in plasticizer in continuous, or in fractionally intermittent, adding, it is done. With fractional addition change of polymerization initiator concentration large, because there is a tendency which is lacking a little in reproducibility of the molecular weight, continuous addition is more desirable.

[0080] All ones of public knowledge are usable this invention as a polymerization initiator which is stated.

[0081] Especially if it list example, 2,2'-azobisisobutyronitrile and the 2,2'-azobis (4-methoxy-2,4-di methyl valeronitrile), 2,2'-azobis (2,4-di methyl valeronitrile), 2,2'-azobis (2-methyl butyronitrile), the dimethyl-2,2'-azobis isobutyrate and 1,1'-azobis (1-cyclohexane carbonitrile), 2-(carbamoyl azo) isobutyronitrile, the 2-phenyl azo 2,2'-di methyl-4-methoxy valeronitrile and 2,2'-azobis (2-methyl propane) or other azo type initiator. methylethyl ketone peroxide, acetylacetone peroxide and cyclohexanone peroxide or other ketone peroxide. 1,1-bis (t-butyl peroxy)



、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド、1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類、t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキシド類、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサノール、 $\alpha,\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルパーオキシド類、イソブチルルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ペンゾイルパーオキシド、m-トルオイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシドなどのスリフオニルパーオキシド類、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシペンゾエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどのパーオキシエステル類等が例示される。特に制約されないが、通常仕込単量体100重量部あたり、前記した重合開始剤を0.01~10重量部の範囲で使用して良く、目的とする高または低分子量体が得られる様にその使用重量部を選定する事が慣用である。

【0082】すでに述べてきた方法で、高分子量体のM<sub>z</sub>が300,000以上の本発明記載の熱可塑性スチレン-アクリル樹脂を十分製造可能であるが、より更に高M<sub>z</sub>のベース樹脂を調製する為により好ましい方法として以下に記載する。

【0083】バルク重合終了時に冷可塑剤を加えて後、溶液重合する際に、仕込単量体に占める割合で0.01~1重量%の範囲でスチレンと共重合可能な以下のジビニル化合物を添加使用して製造する方法がより好ましく一般的である。

【0084】少量のジビニル化合物存在下の溶液重合方法では、3次元架橋反応を起こす事無く、可塑剤に可溶なM<sub>z</sub>のおおきい共重合樹脂体を得る事が可能であり、この方法ではM<sub>z</sub>が450,000以上と好ましい結果をもたらす事から好ましい。1重量部を超えてジビニル化合物単量体を用いると、非架橋重合体を得る事が出来ず、ゲル状のテトラヒドロフランや前記可塑剤に不溶解樹脂分が少なからず生成する事

-3,3,5-trimethyl cyclohexyl, 2,2-bis(t-butyl peroxy) butane or other peroxy ketone, t-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide and 1,1,3,3-tetramethyl butyl hydroperoxide or other hydroperoxide. di-t-butyl peroxide, t-butyl cumyl peroxide, dicumyl peroxide and 2,5-di methyl-2,5-di(t-butyl peroxy) hexane,  $\alpha,\alpha'$ -bis(t-butyl peroxy isopropyl) benzene or other dialkyl peroxide. isobutyryl peroxide, octanoyl peroxide, decanoyl peroxide, lauroyl peroxide, benzoyl peroxide and m-toluoyl peroxide or other diacyl peroxide. diisopropyl peroxy dicarbonate, di-2-ethylhexyl peroxy dicarbonate, di-n-propyl peroxy dicarbonate, dimethoxy isopropyl peroxy dicarbonate and di(3-methyl-3-methoxybutyl) peroxy dicarbonate or other peroxy dicarbonate. acetyl cyclohexyl sulfonyl peroxide or other sulfonyl peroxide. t-butyl peroxy acetate, t-butyl peroxy isobutyrate, t-butyl peroxy neodecanoate, cumyl peroxy neodecanoate, t-butyl peroxy-2-ethyl hexanoate, t-butyl peroxybenzoate and the t-butyl peroxy isopropyl carbonate or other peroxy esters etc are illustrated. Especially, it is not restricted, but using polymerization initiator which usually per addition monomer 100 parts by weight, before was inscribed with range of 0.01 to 10 parts by weight, good. In order for high or low molecular weight substance which is made objective to be acquired, the fact that used weight is selected is common use.

【0082】 With method which is expressed already, thermoplastic styrene-acrylic resin of this invention above M<sub>z</sub> to be 300,000 of high molecular weight product it is a fully producible. below it states furthermore in order to manufacture the base resin of high M<sub>z</sub> as a more desirable method.

【0083】 When after, solution polymerization doing at time of bulk polymerization termination including the cold plasticizer, with fraction which is occupied in addition total monomer with range of the 0.01 to 1 wt%, adding using divinyl compound below styrene and copolymerizable, method which it produces to be more desirable is general.

【0084】 With solution polymerization method under divinyl compound existing of small quantity, without causing the 3 dimensional crosslinking reaction. It is possible to obtain copolymer resin where soluble M<sub>z</sub> is large to the plasticizer. With this method M<sub>z</sub> above 450,000 is desirable from fact that desirable result is brought. Exceeding 1 parts by weight, when it uses divinyl compound monomer, not to be able obtain the

から好ましくない。

【0085】本発明記載のジビニル化合物とは、スチレンと共重合可能な以下の物が代表的な例としてあげられる。

【0086】すなわち、例えばジビニルベンゼン、エチレングリコールジアクリレートのほかジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ノナエチレングリコールジアクリレートなどで代表される（ポリ）エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレートのほか、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ノナプロピレングリコールジアクリレートで代表される（ポリ）プロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、のほかジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ノナエチレングリコールジメタクリレートなどで代表される（ポリ）ポリエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレートのほかジプロピレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、ノナエチレングリコールジメタクリレートなどで代表される（ポリ）プロピレングリコールジメタクリレート、ビスフェノールAおよび/またはF型のエポキシジアクリレート、エチレンビスアクリルアミド等が挙げられ、好ましくはジビニルベンゼン、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートである。

【0087】さらに本発明の熱可塑性スチレン-アクリル樹脂の成分である高分子体のM<sub>z</sub>を増大せしめる更に別の重合方法としては、使用するスチレン系ビニル単量体100重量部の内、0.1～15重量部、好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは0.5～5重量部のメタクリル酸を使用する事によっても可能である。

【0088】その際、メタクリル酸はバルク重合に於いて用いる事が肝要であり、バルク重合後に添加使用してもM<sub>z</sub>の増大効果は無い。アクリル酸やマレイン酸ではなぜか同様な効果が発揮されない。

【0089】本発明の熱可塑性スチレン-アクリル樹脂の成分として示される低分子量体、すなわちその単独の樹脂のM<sub>n</sub>値で1,000～5,000、好ましくは1,500～3,000の一般的製造方法としては、以下の方法が代表的である。

【0090】すなわち、不純物をできるだけ少なくできる溶液重合法の採用が好ましく、分子量のコントロールはスチレン系ビニル単量体の濃度とその組成比、可塑剤の種類とその添加濃度、公知の連鎖移動剤の添加量、ラジカル開始剤の量

uncrosslinked polymer. It is not desirable from fact that insoluble resin content from tetrahydrofuran and aforementioned plasticizer of gel.

[0085] This invention divinyl compound which is stated, it can list those below the styrene and copolymerizable making representative example.

[0086] Namely, for example, other than divinyl benzene and ethylene glycol diacrylate, (poly) ethylene glycol diacrylate which is represented with diethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate and the nonaethylene glycol diacrylate or the like, other than propylene glycol diacrylate, (poly) propylene glycol diacrylate which is represented with the dipropylene glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate and nona propylene glycol diacrylate. ethylene glycol dimethacrylate, other diethylene glycol dimethacrylate, (poly) polyethylene glycol dimethacrylate which is represented with the triethylene glycol dimethacrylate and nonaethylene glycol dimethacrylate or the like, other dipropylene glycol dimethacrylate of propylene glycol dimethacrylate, (poly) propylene glycol dimethacrylate which is represented with the tripropylene glycol dimethacrylate and nonaethylene glycol dimethacrylate or the like. bisphenol A and / or you can list epoxy diacrylate of F type and ethylene bis acrylamide etc, it is a preferably, divinyl benzene, a polyethylene glycol diacrylate and a polyethylene glycol dimethacrylate.

[0087] Furthermore as another polymerization method which increases M<sub>z</sub> of polymer which is a one component of thermoplastic styrene-acrylic resin of this invention, among styrenic vinyl monomer 100 parts by weight which you use, is possible by using methacrylic acid of 0.1 to 15 parts by weight and preferably, 0.1 to 10 parts by weight, more preferably 0.5 to 5 parts by weight.

[0088] At that occasion, as for methacrylic acid regarding to bulk polymerization, fact that it uses is necessary. Adding using after bulk polymerization, there is not an increase effect of the M<sub>z</sub>. With acrylic acid and maleic acid similar effect is not shown.

[0089] Low molecular weight substance which is shown as one component of thermoplastic styrene-acrylic resin of this invention, Namely method below is representative with M<sub>n</sub> of resin of the alone as general manufacturing method of 1,000 to 5,000 and preferably, 1,500 to 3,000.

[0090] Adoption of solution polymerization method which can make namely, impurity as little as possible desirable. As for control of molecular weight, It is possible with concentration and composition ratio of styrenic vinyl monomer. types and

やその種類、重合反応温度などの設定により可能である。

【0091】低分子量体製造時の本発明のスチレン系ビニル単量体は、前記したとおりである。

【0092】特に好ましくはスチレンとして50重量%以上含有する前記スチレン系ビニル単量体である。

【0093】本発明の重合体では、高分子量体と低分子量体を含み、その混合物の平均 $M_n$ 値が2,000~10,000、且つ同平均( $M_z/M_n$ )が50~600、好ましくは同平均( $M_z/M_n$ )が50~350となる様に加熱混合された物とする事が特に好ましい。

【0094】低分子量体の存在により、本発明のホットメルト粘着剤組成物は、熱熔融時の作業粘度が目標粘度範囲となり、厚板紙に連続ホットメルト塗工した際に、糸引き性が防止でき、適度なホットタック性と流動性をも確保できる利点(塗布作業性に優れるとの意味で好ましい)があるからである。

【0095】本発明の熱可塑性スチレン-アクリル樹脂の低分子量重合体の製造に於いて、特に好ましい重合温度としては、190~230℃である。

【0096】また、本発明の低分子量体の単独のガラス転移温度は、低くとも50℃以上とする事が良く、50℃以下の場合には全く使用出来なくは無いが、安価なスチレンの含有量を大幅に減じた単量体組成とする必要がある。その理由は、製造コスト上の問題が発生する事とトナー用樹脂としては実績が無い事が挙げられる。

【0097】一般的に、大量の溶剤存在下に大量のラジカル開始剤を用いて、重合温度190℃以下で、一括仕込法で前記したと同様な低分子量重合体を製造する事が可能であるが、重合開始剤残渣が大量に系内に残ること、生産性が低いこと等があり、本発明では推奨されない。

【0098】また更に公知のメルカプタン系連鎖移動剤を用いて本発明記載の低分子量体を製造する方法も好ましく推奨される。

addition concentration of initiator, addition quantity of chain transfer agent of public knowledge. Quantity of radical initiator, types, polymerization reaction temperature or other setting.

[0091] Styrenic vinyl monomer of this invention at time of production of low molecular weight substance is, as before inscribed.

[0092] It is a aforementioned styrenic vinyl monomer which contains 50 weight % or more as particularly preferably, styrene.

[0093] With polymer of this invention, high molecular weight product and low molecular weight substance are included. In order average  $M_n$  of blend 2,000 to 10,000, at same time same even ( $M_z/M_n$ ) 50 to 600, to become preferably, same even ( $M_z/M_n$ ) 50 to 350, especially it is desirable to make it is heated is mixed.

[0094] Depending upon existence of low molecular weight substance, as for hot melt adhesive composition of the this invention, working viscosity at time of hot melting becomes goal viscosity range. Occasion where continual hot melt coating it does, be able to prevent the fiber-pulling property in thick panel paper. There is a benefit (When it is superior in coating workability, it is desirable in sense.) which can guarantee moderate hot-tack property and flow property.

[0095] At time of producing low molecular weight polymer of thermoplastic styrene-acrylic resin of this invention, especially as desirable polymerization temperature, it is a 190 to 230 °C.

[0096] In addition, as for glass transition temperature of alone of low molecular weight substance of this invention, it is good also to make 50 °C or higher low. In case of 50 °C or below you can use, but there is a necessity which is made the monomer composition which content of inexpensive styrene greatly is reduced. As for reason, You can list fact that problem on production cost occurs, it is not actual result as resin for the toner.

[0097] Generally, making use of radical initiator of large scale under solvent existing of large scale, with polymerization temperature 190 °C or below, it is possible to produce similar low molecular weight polymer which was inscribed with single batch addition method but, polymerization initiator residue in large scale remains in inside of system, productivity is low, with this invention it is not recommended.

[0098] In addition this invention also method which produces low molecular weight substance which is stated is desirably recommended furthermore making use of mercaptan chain transfer agent of public knowledge.

【0099】メルカプタン系連鎖移動剤としては、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、メルカプトプロピオン酸などが良く知られており、好ましく使用でき、本発明の熱可塑性スチレン-アクリル樹脂を低コスト化に製造する方法として大いに好ましい。

【0100】従って、前記した連鎖移動剤併用重合方法では、160～230℃の重合温度条件下に於いて必要量のメルカプタン系連鎖移動剤を使用して目的の低分子量体が得られる。

【0101】本発明の熱可塑性スチレン-アクリル樹脂は、前記した方法以外に、すでに電子写真トナー用として市販されている物の中で、 $M_z$ と $M_n$ 及び $M_z/M_n$ が本発明に記載した範囲のトナー組成物であれば好ましく使用出来、いわゆるスチレン系ビニル単量体を用いて重合率が30～90%まではバルク重合で得、次いで溶剤とラジカル開始剤を添加して溶液重合を完結させる二段重合法を採用した後、最終的にフラッシングなどの脱溶剤工程を経て取り出し、トナー用に微粉碎された該樹脂の市販品も入手可能であり、回収物または別個に調製した該樹脂のいずれかまたは混合物であっても良く、最終的にこれらの樹脂を熱溶解して可塑剤および揺変性付与剤を加熱溶解混合して本発明のホットメルト粘着剤組成物を調製しても何等问题はない。

【0102】本発明のポリスチレンを可塑化出来る可塑剤としては、公知の可塑剤であって何等问题無いが、特に入手容易な点から、フタル酸ジアルキルエステルで代表される芳香族ジカルボン酸ジアルキルエステル類やアジピン酸ジアルキルエステル、アゼライン酸ジアルキルエステルで代表される脂肪族ジアルキルエステル類が好ましい。

【0103】より好ましくはフタル酸-ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸-ジ-*n*-オクチル、フタル酸-ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジトリデシル、アジピン酸-ジ-2-エチルヘキシル、アゼライン酸-ジ-2-エチルヘキシルから選ばれた1種または2種が良い。

【0104】特に好ましくはフタル酸-ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸-ジ-*n*-オクチル、フタル酸-ジ-*n*-ブチルの1種とする事が好ましい。

【0105】本発明のホットメルト型粘着剤組成物に占める前記した可塑剤の使用割合は、熱可塑性スチレン-アクリル

【0099】 As mercaptan chain transfer agent, *n*-dodecyl mercaptan, *t*-dodecylmercaptan, mercapto ethanol and mercapto propionic acid or the like are well known. Be able to use desirably. It is greatly desirable as method which produces thermoplastic styrene-acrylic resin of the this invention in cost reduction.

【0100】 Therefore, before with chain transfer agent combined use polymerization method which was inscribed, regarding under polymerization temperature condition of 160 to 230 °C, Using mercaptan chain transfer agent of necessary amount, low molecular weight substance of objective is acquired.

【0101】 As for thermoplastic styrene-acrylic resin of this invention, other than method which was inscribed, among those which are marketed as one for electrophotograph toner, if it is a toner composition of range which  $M_z$  and  $M_n$  and  $M_z/M_n$  states in this invention, you can use desirably. To polymerization ratio 30 to 90 % it is acquired with bulk polymerization making use of so-called styrenic vinyl monomer. Next adding solvent and radical initiator, solution polymerization two-stage polymerization method which completes after adopting, passing by finally flashing or other solvent removal step, it removes. Also commercial product of said resin which fine pulverization is done in the one for toner is obtainable. in any or a blend being recovered material or said resin which is manufactured separately, is good. hot melting doing these resin of finally, heating and melting mixing plasticizer and thixotropy providing agent, manufacturing hot melt adhesive composition of this invention, there is not a problem.

【0102】 Plasticizing being a plasticizer of public knowledge as plasticizer which it is possible the polystyrene of this invention, there is not a problem, but, from especially easily obtained point, aromatic dicarboxylic acid dialkyl ester which are represented with the phthalic acid dialkyl ester. fatty acid dialkyl ester which are represented with adipic acid dialkyl ester and azelaic acid dialkyl ester are desirable.

【0103】 1 kind or 2 kinds which is chosen from more preferably, di-2-ethylhexyl phthalate, the di-*n*-octyl phthalate, di-*n*-butyl phthalate, dinonyl phthalate, diheptyl phthalate, ditridecyl phthalate, di-2-ethylhexyl adipate and the di-2-ethylhexyl azelate is good.

【0104】 It is desirable to make 1 kind of particularly preferably, di-2-ethylhexyl phthalate, di-*n*-octyl phthalate and the di-*n*-butyl phthalate.

【0105】 Before occupying in hot melt type adhesive composition of this invention, as for portion used of the plasticizer which

樹脂の100重量部に対し10～150重量部、好ましくは20～150重量部、より好ましくは30～80部、最も好ましくは30～80部である。

【0106】熱可塑性スチレン-アクリル樹脂の100重量部に対し可塑剤が10重量部以下ではタック性が発揮されないからであり、150重量部以上では可塑化しすぎて凝集力やフロー性が劣り、かつ40℃高温時の親風補足伸び追従性が低下する事、更には溶融粘度が極端に低下して厚膜確保のホットメルト塗付作業性に劣るからである。

【0107】本発明の揺変性付与剤とは、以下の(A)～(C)より選ばれる。

(A) 炭素数が12～30の整数のヒドロキシ高級脂肪酸化合物、特に好ましくは炭素数が18で表されるヒドロキシステアリン酸。

(B) シュラック樹脂。

(C) N-ラウリル-L-グルタミン酸- $\alpha$ ,  $\gamma$ -ジ-n-ブチルアミド、N-ラウリル-L-アスパラギン酸- $\alpha$ ,  $\gamma$ -ジ-n-ブチルアミド、N-ステアリル-L-グルタミン酸- $\alpha$ ,  $\gamma$ -ジ-n-ブチルアミド、N-ステアリル-L-アスパラギン酸- $\alpha$ ,  $\gamma$ -ジ-n-ブチルアミド、N-ラウリル-L-グルタミン酸- $\alpha$ ,  $\gamma$ -ジ-n-ヘキシルアミドから選ばれた1種、特に好ましくはN-ラウリル-L-グルタミン酸- $\alpha$ ,  $\gamma$ -ジ-n-ブチルアミドまたはN-ラウリル-L-グルタミン酸- $\alpha$ ,  $\gamma$ -ジ-n-ヘキシルアミドのいずれか。

【0108】(A)の炭素数が12～30の整数のヒドロキシ高級脂肪酸化合物とは分子内にヒドロキシル基を少なくとも1つ含有する炭素数12～30の整数で表されるヒドロキシ脂肪酸であり、例えばヒドロキシミリスチン酸、ヒドロキシパルミチン酸、ヒドロキシステアリン酸等が挙げられ、特にヒドロキシステアリン酸が大いに好ましい例である。

【0109】前記した揺変性付与剤を本発明のホットメルト粘着剤組成物中に、0.01～5重量部の範囲、好ましくは0.5～3重量部の範囲で使用する事により、該組成物に於いて、冷時から50℃の温度域で強粘着特性はあまり低下させずに組成物に適度なフロー改善性を付与できる事から必須の構成成分である。

【0110】前記した揺変性付与剤は加熱時に均一に相溶し、その溶融吐出物は溶融状態からが固化すると共に揺変性付

was inscribed. Vis-a-vis 100 parts by weight of thermoplastic styrene-acrylic resin 10 to 150 parts by weight and preferably, 20 to 150 parts by weight, more preferably, 30 to 120 part, most preferably 30 to 80 parts.

[0106] Vis-a-vis 100 parts by weight of thermoplastic styrene-acrylic resin. Because plasticizer is not shown with 10 parts by weight or less tackiness, with 150 parts by weight or more plasticizing doing too much, coalescing force and flow property are inferior. At same time adult mouse-trapping elongation conforming property at time of 40 °C high temperature decreases. Furthermore melt viscosity decreasing extremely, it is inferior to the hot melt coating workability of thick film guaranty.

[0107] Thixotropy providing agent of this invention, (A) to (C) it is chosen.

(A) Hydroxy higher fatty acid compound of carbon number 12 to 30 integer, particularly preferably, carbon number being 18, hydroxystearic acid which is displayed.

(B) Shellac resin.

(C) 1 kind which is chosen from N-lauryl-L-glutamic acid- $\alpha$ ,  $\gamma$ -di-n-butyl amide, N-lauryl-L-aspartic acid- $\alpha$ ,  $\gamma$ -di-n-butyl amide, N-stearyl-L-glutamic acid- $\alpha$ ,  $\gamma$ -di-n-butyl amide, the N-stearyl-L-aspartic acid- $\alpha$ ,  $\gamma$ -di-n-butyl amide and N-lauryl-L-glutamic acid- $\alpha$ ,  $\gamma$ -di-n-hexyl amide. any of particularly preferably, N-lauryl-L-glutamic acid- $\alpha$ ,  $\gamma$ -di-n-butyl amide or N-lauryl-L-glutamic acid- $\alpha$ ,  $\gamma$ -di-n-hexyl amide.

[0108] As for hydroxy higher fatty acid compound of integer of carbon number 12 to 30 of (A), It is a hydroxy fatty acid which is displayed with carbon number 12 to 30 integer which one contains hydroxyl group at least in intramolecular. Listing for example hydroxy myristic acid, hydroxy palmitic acid and hydroxystearic acid etc. It is an example where especially hydroxystearic acid is desirable greatly.

[0109] Thixotropy providing agent which you inscribed in hot melt adhesive composition of this invention, using with range of range of 0.01 to 5 parts by weight, preferably, 0.5 to 3 parts by weight, regarding to said composition, at time of cold with temperature region of the 50 °C, strong adhesion characteristic without decreasing excessively, is necessary constituent from fact that it can grant moderate flow improvement characteristic to composition.

[0110] Thixotropy providing agent which you inscribed when heating blending does in the uniform solidification does molten

与剤の強い分子間相互作用によるおそれ、水素結合能力によって該組成物の耐ブリード性及び50℃未満の温度下でのフロー防止効果を発揮すると考えられる。

【0111】 揺変性付与剤は120℃を超える溶融温度下では水素結合が解離して単分子的な挙動を呈し、従って本発明のホットメルト型粘着剤組成物の溶融塗布作業性は揺変性付与剤の存在があっても何等支障をきたさない。しかし乍ら、5重量部を超える揺変性付与剤の使用ではもはや粘着性が著しく欠けるなどの悪影響を与える事から本発明領域に含まれない。

【0112】 本発明のホットメルト型粘着剤組成物には低温粘着特性の調整や溶融粘度調整および低コスト化の目的に於いて、以下のすでに公知の粘着付与剤を併用しても良い。

【0113】 利用可能な代表的な粘着付与剤としては、例えば（水添）芳香族または脂肪族石油樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール共重合樹脂、（水添）ロジンおよび（水添）ロジンエステル系樹脂、重合ロジン、水添ジシクロペンタジエン系樹脂、100%スチレン樹脂、クマロンーインデン樹脂、ケトン樹脂、キシレン樹脂等の他、石油ナフサの熱分解で生成するペンテン、イソプレン、ピペリン、1,3-ペンタジエンなどのC5留分を共重合して得られたC5系石油樹脂、石油ナフサの熱分解で生成するインデン、ビニルトルエン、 $\alpha$ または $\beta$ -メチルスチレンなどのC9留分を共重合して得られたC9系石油樹脂、前記C5留分とC9留分の共重合石油樹脂等が代表的であり、その平均分子量は重量平均で400~3,000の範囲にある公知の粘着付与剤が好ましい。

【0114】 それらの1種または2種以上を最大本発明のホットメルト型粘着剤組成物中に20重量%以下、好ましくは10重量部以内で併用して良い。

【0115】 また、本発明のホットメルト型粘着剤組成物には、すでに公知の熱老化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、金属不活剤、充填剤、有機顔料、無機顔料、チタネート系およびまたはシラン系のカップリング剤、ワックス類、本発明に用いる可塑性に全面的に可溶なすでに公知の例えばスチレンブロック系熱可塑性高分子や一般的な溶剤型粘着剤に用いられている熱可塑性アクリルゴムやスチレンーブタジ

product from molten state with hydrogen bonding capability due to intermolecular interaction where thixotropy providing agent is strong, bleed resistance of said composition, flow preventing effect under temperature under 50 °C is shown.

[0111] As for thixotropy providing agent under melt temperature which exceeds 120 °C hydrogen bond doing dissociated, single molecule behavior displaying. Therefore, as for dissolving coating workability of hot melt type adhesive composition of this invention. There being existence of thixotropy providing agent, it does not cause hindrance. But, with use of thixotropy providing agent which exceeds 5 parts by weight, from fact that adverse effect where tackiness is lacking considerably is given it is not included in this invention domain.

[0112] In hot melt type adhesive composition of this invention manufacturing, melt viscosity adjustment of low temperature sticking characteristic, and regarding to objective of cost reduction, it is good jointly using tackifier of public knowledge.

[0113] As utilization possible representative tackifier, for example, (hydrogenation) aromatic or aliphatic petroleum resin, terpene resin, terpene-phenol copolymer resin, (hydrogenation) rosin and (hydrogenation) rosin ester type resin, polymerized rosin and hydrogenation dicyclopentadiene resin, 100% styrene resin, cumarone-indene resin, ketone resin and xylene resin or other things, C5 petroleum resin which it acquires by copolymerization doing pentene, isoprene, 1,3-pentadiene or other C5 distillation fraction which is formed with thermal decomposition of the petroleum naphtha, the C9 type petroleum resin which it acquires by copolymerization doing indene, vinyl toluene,  $\alpha$  or  $\beta$ -methylstyrene or other C9 distillation fraction which is formed with thermal decomposition of petroleum naphtha, copolymerized petroleum resin etc of aforementioned C5 distillation fraction and C9 distillation fraction is representative. As for average molecular weight tackifier of public knowledge which with weight average is the range of 400 to 3,000 is desirable.

[0114] In hot melt type adhesive composition of maximum this invention it is good jointly using those 1 kind or the 2 kinds or more within 20 weight % or less and preferably, 10 parts by weight.

[0115] In addition, in hot melt type adhesive composition of this invention, heat ageing preventing agent of public knowledge, ultraviolet absorber, ultraviolet light stabilizer, metal inactivating agent, filler, organic pigment and inorganic pigment, coupling agent of titanate and or silane, waxes, extensively soluble in plasticizer which is used for this invention for example styrene block thermoplastic polymer of

エンゴム、クロロブレンゴム、アイオノマー樹脂などを、本発明の作用効果を著しく損わない範囲で使用する事ができる。

【0116】特に本発明のホットメルト粘着剤組成物には、紫外線吸収剤としては、例えば2-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α,α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾフェノール、2-(3,5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系化合物、2-エトキシ-2'-エチルオキサゾリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-*t*-ブチル-2'-エチルオキサゾリックアシッドビスアニリドなどのオキサゾリックアシッドアミド系化合物、2,4-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物で代表されるを0.1~3重量%使用すると耐候性が向上する傾向にある。

【0117】また紫外線安定剤としては、例えばヒンダードアミン系のビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、1-[2-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンなどを0.05~3重量%使用する事でも色相安定性や耐候性が向上する事がある。

【0118】また酸化防止剤としては、例えば2,4-ビス(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、ペンタエリスチリル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオエチレンビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)などのヒンダードフェノール系化合物、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリスノニルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイトなどのリン酸エステル

public knowledge, thermoplastic acrylic rubber which is used for general solvent type adhesive, styrene-butadiene rubber, chloroprene rubber and ionomer resin or the like, can use with range which does not impair acting effect of this invention considerably.

[0116] In hot melt adhesive composition of especially this invention, as ultraviolet absorber, for example, when those which are represented with 2-5-methyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazole and 2-[2-hydroxy-3,5-bis(α,α-di methylbenzyl) phenyl]-2H-benzotriazole, 2-(3,5-di-*t*-butyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazole, 2-(3-*t*-butyl-5-methyl-2-hydroxyphenyl)-5-chloro benzotriazole, 2-(3,5-di-*t*-butyl-2-hydroxyphenyl)-5-chloro benzo phenol, 2-(3,5-di-*t*-amyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazole or other benzotriazole type compound, 2-ethoxy-2'-ethyl oxazolic acid bis anilide and 2-ethoxy-5-*t*-butyl-2'-ethyl oxazolic acid bis anilide or other oxazolic acid amide type compound, 2,4-hydroxy-4-octoxy benzophenone or other benzophenone type compound 0.1 to 3 wt% are used, there is a tendency where weather resistance improves.

[0117] In addition as ultraviolet light stabilizer, for example, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperazyl) sebacate of hindered amine type, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-bipyridyl) sebacate, dimethyl succinate-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl piperidine condensation polymer, 1-[2-[3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyl oxy] ethyl]-4-[3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyl]-2,2,6,6-tetramethyl piperazine or the like, 0.05 to 3 wt% using, hue stability and weather resistance improve.

[0118] In addition as antioxidant, for example 2,4-bis(*n*-octyl thio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-*t*-butyl anilino)-1,3,5-triazine, penta Ellis dust Lu-tetrakis[3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 2,2-thio-di ethylene bis[3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], octadecyl-3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, 2,2-thio-bis(4-methyl-6-*t*-butyl phenol), the N,N'-hexamethylene bis(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxy-hydro cinnamide) or other hindered phenol compound, antioxidant which is represented with tris(2,4-di-*t*-butyl phenyl) phosphite, tris(nonyl phenyl) phosphite, trisnonyl phosphite and tris(2-ethylhexyl) phosphite or other phosphoric acid ester compound, when 0.1 to 2 wt% combined use it does, It can recognize tendency where further heating and melting thermal stability improves.

系化合物で代表される酸化防止剤を0.1～3重量%併用使用すると、より一層加熱溶融熱安定性が向上する傾向が認められる。

【0119】本発明のホットメルト粘着剤組成物は、120～190℃の溶融塗工粘度で、好ましくは1,000～50,000センチポイズ、より好ましくは1,500～30,000センチポイズの範囲である。1,000センチポイズ以下では塗工作業性から言っても100～500μmの一段塗工が困難であるからであり、20,000センチポイズを超えると糸引き性や均一厚みに欠ける等の塗布作業性が問題となるからである。

【0120】ホットメルト粘着剤組成物の適度な溶融粘性挙動と軟化点温度の制限を持つ事は、熱時の塗工生産性が良く、塗工物の固化速度がマッチし、高速にホットメルト塗工できる利点があるからであり、塗工物の粘着特性として重要な鼠捕足性が十分発揮される事からである。

【0121】本願組成物の製造釜には、特に限定はなく、公知のラジカル重合釜等の重合装置一式を用いて製造される事であって良く、窒素気流中で加熱下に重合反応がスムーズに実施出来、混合溶融操作も容易である公知の製造釜等が好ましく採用できる。

【0122】本発明では、特に最も安価にかつ十分な本発明の目的を満足するホットメルト粘着剤組成物を与える製造方法としては、少なくともスチレン系単量体の50重量%以上とアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステル単量体の1種または2種以上からなるスチレン系ビニル単量体を60～150℃に加熱し、重合率が30～90重量%までバルク重合を行ない、次いで可塑剤と重合開始剤を加え、同温度域内で溶液重合して重合反応を完結させて得た、最終的に数平均分子量(Mn)が2,000～15,000、Z平均分子量(Mz)が300,000以上で、Z平均分子量と数平均分子量の比Mz/Mnが50～600、好ましくは50～350である高分子量重合体と低分子量重合体の混合ポリ(スチレン-アクリル)樹脂の可塑剤含有組成物とし、更にその系に揺変性付与剤の必要量を120～180℃の温度で溶融混合して、本発明のホットメルト粘着剤組成物を製造する製造方法が最も好ましい態様である。

【0123】また更に本発明では、特に最も安価にかつ十分

[0119] Hot melt adhesive composition of this invention, with melt coating viscosity of 120 to 190 °C, is range of the preferably, 1,000 to 50,000 centipoise, more preferably and 1,500 to 30,000 centipoise. Below 1,000 centipoise saying from painting workability, because one step painting of 100 to 500 μm is difficult. When it exceeds 20,000 centipoise, or other coating workability which is lacking in fiber-pulling property and the uniform thickness becomes problem.

[0120] As for having moderate melt viscosity behavior and softening point restriction of hot melt adhesive composition, painting productivity at time of heat is good, solidification rate of painted article does the match. There is a benefit which hot melt coating it is possible in high speed. Important mousetrapping property fully is shown as sticking characteristic of painted article.

[0121] There is not especially limitation in production kettle of this application composition. Being to be produced making use of radical polymerization kettle or other polymerization equipment set of public knowledge, good. In nitrogen stream smoothly be able to execute polymerization reaction under heating. You can adopt production kettle etc of public knowledge where also blending and melting operation is easy to be desirable.

[0122] With this invention, especially most and as manufacturing method which gives hot melt adhesive composition which satisfies objective of sufficient this invention in inexpensive, styrenic vinyl monomer which consists of at least 50 weight % or more of styrenic monomer, and 1 kind or 2 kinds or more of acrylic acid ester and/or methacrylic acid ester monomer, is heated to the 60 to 150 °C, bulk polymerization is done to polymerization ratio 30 to 90 wt%. Next plasticizer and polymerization initiator adding, solution polymerization doing with same temperature intraregional, completing, it acquired polymerization reaction, finally number average molecular weight (Mn) 2,000 to 15,000, Z average molecular weight above (Mz) 300,000, Ratio Mz/Mn of Z average molecular weight and number average molecular weight is 50 to 600 and preferably, 50 to 350. It makes plasticizer content composition of mixed poly (styrene - acrylic) resin of the high molecular weight polymer and low molecular weight polymer. Furthermore in system melting and mixing doing necessary amount of thixotropy providing agent with the temperature of 120 to 180 °C. It is an embodiment where manufacturing method which produces hot melt adhesive composition of this invention is most desirable.

[0123] In addition furthermore with this invention, especially a



な本発明の目的を満足するホットメルト粘着剤組成物を与えるもう一方の製造方法としては、少なくともスチレン系単量体の50重量%以上とアクリル酸エステル及び／またはメタクリル酸エステル単量体の1種または2種以上からなるスチレン系ビニル単量体を160～230℃に加熱し、可塑剤存在下に溶液重合を行なって得た数平均分子量が2,000～8,000の低分子量重合体を調製し、一方別に、少なくともスチレン単量体の50重量%以上およびアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステル単量体の1種または2種以上からなるスチレン系ビニル単量体を60～150℃に加熱し、重合率が80～90重量%まではバルク重合を行ない、次いで全単量体中に占める割合で0.01～1重量%のジビニル単量体と可塑剤および重合開始剤とを加え、同温度域内で溶液重合して重合反応を完結させて得た数平均分子量(Mn)が5,000～15,000、Z平均分子量(Mz)が400,000以上で、Z平均分子量と数平均分子量の比Mz/Mnが50～600である加熱樹脂溶液とをそれぞれ用意し、最終的に高分子量と低分子量体の固形分量比で(30～70):(70～30)となる様に配合され、その混合樹脂は数平均分子量(Mn)が2,000～15,000、Z平均分子量(Mz)が300,000以上で、Z平均分子量と数平均分子量の比Mz/Mnが70～350である高分子量重合体と低分子量重合体の混合ポリ(スチレン-アクリル)樹脂の可塑剤含有樹脂組成物とし、更に揺変性付与剤の必要量を120～180℃の温度で熔融混合し、最終的に本発明のホットメルト粘着剤組成物を得る事の特徴とする製造方法が最も好ましい方法として挙げられる。

sthe manufacturing method, other which gives hot melt adhesive composition in most expensive and sufficient which satisfies objective of the this invention, styrenic vinyl monomer which consists of at least 50 weight % or more of styrenic monomer, 1 kind or 2 kinds or more of acrylic acid ester and/or methacrylic acid ester monomer is heated to the 160 to 230 °C, under plasticizer existing doing solution polymerization, it manufactures low molecular weight polymer of the number average molecular weight 2,000 to 8,000 which it acquires. Separately, styrenic vinyl monomer which consists of at least 50 weight % or more of styrene monomer, and 1 kind or 2 kinds or more of acrylic acid ester and/or methacrylic acid ester monomer, is heated to the 60 to 150 °C, bulk polymerization is done to polymerization ratio 80 to 90 wt%, with fraction which is occupied next in total monomer divinyl monomer and plasticizer and polymerization initiator of the 0.01 to 1 wt% adding, solution polymerization doing with same temperature intraregional, completing it acquired polymerization reaction, number average molecular weight (Mn) 5,000 to 15,000, Z average molecular weight (Mz) above 400,000, Heating resin solution where ratio Mz/Mn of Z average molecular weight and number average molecular weight is 50 to 600 is respectively prepared. In order (30 to 70): (70 to 30) with to become with solid component weight ratio of finally high molecular weight and low molecular weight substance, it is combined. As for mixed resin number average molecular weight (Mn) 2,000 to 15,000, Z average molecular weight (Mz) above 300,000, Ratio Mz/Mn of Z average molecular weight and number average molecular weight is 70 to 350, It makes plasticizer-containing resin composition of mixed poly (styrene - acrylic) resin of high molecular weight polymer and low molecular weight polymer. Furthermore necessary amount of thixotropy providing agent melting and mixing is done with temperature of the 120 to 180 °C. It is listed as method where manufacturing method which designates that the hot melt adhesive composition of finally this invention is obtained as feature is most desirable.

【0124】本発明のホットメルト粘着剤組成物の本来の目的である鼠取り用粘着マットを加工製造するには、本発明のホットメルト粘着剤組成物を公知のホットメルトアプリケーションターおよび／またはホットメルトロールコーターを介して、ホットメルト粘着剤組成物を120～190℃の温度で溶融し、予め用意された厚紙基材の上面に50～500μm、好ましくは200～300μm厚みに全面またはその大部分の面に均一にホットメルト塗工して成る粘着マットを製造する事で達成される。

[0124] Sticking mat for mouse-catching which is a original objective of hot melt adhesive composition of the this invention fabrication is produced, hot melt adhesive composition of this invention, through hot melt applicator and/or hot melt roll coater of public knowledge, hot melt adhesive composition is melted with temperature of 120 to 190 °C, in top surface of thick paper substrate which is prepared beforehand in 50 to 500 μm and preferably, 200 to 300 μm thick, entire surface or surface of major portion, hot melt coating doing in uniform, it is achieved by fact that it produces sticking mat which becomes.

【0125】すなわち、本発明は、本発明のホットメルト粘着剤組成物を用いて、厚紙基材の上面に50～500μm、

[0125] As for namely, this invention, making use of hot melt adhesive composition of this invention, it produces sticking mat

好ましくは200～300 $\mu$ m厚みにホットメルトコートして成る粘着マットを製造し、鼠取り用の粘着マットに供する等の利用を包含するものである。

【0126】また本発明のホットメルト粘着剤組成物の利用範囲に関しては、前記した様に、鼠取り用粘着マットを製造する際のホットメルト粘着剤組成物として利用される他、公知の紙オムツ用粘着剤の分野、感圧粘着テープの分野、感圧ラベル分野、仮止め材分野等に応用展開しても良く、特に制約されない。

【0127】また本発明の前記ホットメルト粘着剤組成物を塗布するアプリケーション塗付方法は、特に制約はなく、すでに公知の各種ホットメルトアPLICエーターを使用し、例えばビード状塗付、面状塗付、点状塗付、スプレー塗付などの塗付方法、その他特殊な例として、例えば多重重ね塗り塗付加工方法、熱ロール転写塗付方法など任意の公知の塗布方法を適宜採用して良い。

【0128】

【実施例】以下に本発明の製造例、製造比較例、実施例、比較例をそれぞれ記載し、本発明を具体的に説明するが、特に製造例および実施例のみで本発明を特定または限定するものではなく、各例に記載の部または%とは重量部、重量%をそれぞれ意味する。

【0129】また製造例中に記載の数平均分子量(Mn)と重量平均分子量(Mw)とZ平均分子量(Mz)は、テトラヒドロフランに各重合体を0.25重量%溶解させ、その溶液を高速GPCにかけ、同法であらかじめ求めた標準ポリスチレンの溶出検量線から換算して求めたMnとMwとMzの値を表示した。

【0130】なお以下の実施例および比較例に於いて準備した各ホットメルト型粘着剤組成物(HM組成物)は、特に断らない限りに於いて、予め塗工幅30cm、150℃にセットされたリバース式のホットメルトロールコーターにて、大きさ30cm角の厚み0.7mmの染み出し防止化粧ボール紙の化粧コート面に、塗工送りスピード6m/分、一回の塗工で300 $\mu$ m厚みとなる様にロール面と塗工紙面との距離を調整して得た化粧紙の全面にホットメルト塗付面を形成させて

which in top surface of paper substrate hot melt coating doing in 50 to 500  $\mu$ m, and preferably, 200 to 300  $\mu$ m thick. It is something which includes or other utilization which is offered to sticking mat for mouse-catching.

[0126] In addition in regard to use limit of hot melt adhesive composition of this invention, as before inscribed, when producing sticking mat for mouse-catching, besides it is utilized as hot melt adhesive composition, field of adhesive for paper diaper of public knowledge, field of pressure-sensitive tacky adhesive tape, pressure-sensitive label field and temporary holding material field etc, it is good doing applied development, especially is not restricted.

[0127] In addition as for application coating method which for mentioned hot melt adhesive composition of this invention coating is done, there is not especially restriction. various hot melt applicator of public knowledge are used. for example bead condition coating, planar coating, point coating and spray coating or other coating method. In addition as special example, for example, multiple overcoating coating fabrication method and hot roll transfer coating method or the like, It is good adopting coating method of optional public knowledge appropriately.

[0128]

[Working Example(s)] Production Example of below this invention, Comparative Production Example, Working Example and Comparative Example are stated respectively, this invention is explained concretely. With only especially Production Example or Working Example, are not something which the this invention specific or is limited. part or % which in each example is stated parts by weight, wt% is meant respectively.

[0129] In addition as for number average molecular weight (Mn) and weight average molecular weight (Mw) and Z average molecular weight (Mz) which is stated in the Production Example, 0.25 wt% melting each polymer in tetrahydrofuran solution is applied on high speed GPC. Converting from elution measuring line of standard polystyrene which was sought beforehand with same method it indicated value of Mn and Mw and the Mz which it sought.

[0130] Furthermore regarding to Working Example and Comparative Example below, as for each hot melt type adhesive composition (HM composition) which it prepares. Especially if there is not notice, with hot melt roll coater of the reverse type which beforehand is set to painting width 30 cm and 150 °C, in coated surface of bleedproof cosmetic ball paper of size 30 cm square, thickness 0.7 mm, in order it becomes 300  $\mu$ m thick with painting feed speed 6 m/min and one-time painting,

鼠捕獲用マットを作成した。該マットは更に1個に用意した31cm角のベントウバコ型台紙の凹部上部分にはめ込んで親鼠の歩行捕獲固定化の確立測定試験に供した。

【0131】囲いの中に放し飼いの状態で重さ220～250gの鼠を5匹程放し、その檻の鼠歩行面に捕獲マットを設置し、鼠を歩行させて、その時の捕獲状態と捕獲確率を観察した。

【0132】一回の歩行で確実に鼠が粘着マット上で捕獲固定化される、いわゆる脱出出来ない状態で捕獲できる場合を◎とし、10回の歩行通過で1～2回程度の確率で脱出が認められた場合の捕獲確率を○とした。まったく抵抗無く粘着マット上を歩行脱出している場合は×とし、前記以外を△とした。

【0133】また、耐熱フロー性の試験は、離型紙に熱時300μm塗工し、急冷させて、大きさ5cm角の粘着ブロック体を得た後、同ブロック体をガラスシャーレ内に中心部分にセットして、等速度昇温可能な乾燥器中で昇温速度1℃/2分下中で、水平下におかれたメルトブロックが+3mm以上のフロー広がり認められる温度で表示した。

【0134】また更に、例中記載の色相安定性とは、ホットメルト組成物を200mlのマヨネーズ瓶中に約100部溶融挿入して熱風乾燥器中140℃/24時間放置した後の色変化の程度を観察した結果で表す。良好とは黄色や褐色などの色相変化がほとんど認められ場合であり、不良とは、皮貼り性や色相変化が激しい場合を意味するものである。

#### 【0135】製造例1

窒素置換されたフラスコ中に単量体としてスチレン60部とメタクリル酸-n-ブチル40部を仕込、オイルバスによって加熱し、内温を130℃にて3時間バルク重合反応させた。この時単量体の重合率は35%であった。

【0136】次いで同系にジオクチルフタレート(DOP)の80部を加えて内温を100℃とした後、予めアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)1部とDOPの20部とからなる開始剤液を10時間かけて内温を一定にしながら滴下し、その後更に2時間重合を継続させた結果、重合率99.8%であった。

manufacturing distance of surface and coated paper surface, in entire surface of decorative paper which it acquires, forming hot melt coated surface, it drew up mat for mousetrapping. As for said mat furthermore inserting into recessed part top surface portion of lunchbox shape board of the 31 cm square which is prepared separately, did establishment measurement test of run-trapping immobilization of adult mouse.

[0131] You release in enclosure, with state of raising mouse of the weight 220 to 250g about 5 animals releasing trapping mat is installed in mouse run of that cage. mouse walking, you observed trapping state and trapping probability of that time.

[0132] Mouse on sticking mat securely with one-time walking, trapping solidification it is done, so-called case where trapping it is possible with state which it cannot escape is done. dbl circ. with trapping probability when with run pass of 10 times it can recognize escaping with probability of 1 to 2 time extent was designated as circ. there is not a resistance completely, when walking and escaping on sticking mat as X with Δ it did other than description above.

[0133] In addition, at time of heat 300 μm painting to do test of the hot flow resistance, in mold release paper, quench doing. After acquiring sticking block of size 5 cm square, setting same block to the center part inside glass petri dish, in equal rate temperature rise possible dryer with rate of temperature increase 1 °C / 2 min, melt block which is placed under horizontal it indicated with temperature where it can recognize flow spreading of +3 mm or greater.

[0134] In addition furthermore, hue stability which in example is stated, approximately 100 parts melting inserting hot melt composition in mayonaise bottle of the 200 ml, display with result in hot air dryer of observing extent of the color change after 140 °C / 24 hours leaving. Satisfactory is when it can recognize yellow and brown or other hue change for the most part, is. deficiency, case where skin-sticking property, hue change is extreme is meant.

#### [0135] Production Example 1

Styrene 60 part and n-butyl methacrylate 40 part are inserted in a flask which nitrogen substitution is done as monomer. It heats with oil bath. internal temperature 3 hours bulk polymerization reaction was done with 130 °C. This time polymerization ratio of monomer was 35 %.

[0136] Next in same system after designating internal temperature as 100 °C, including 80 parts of dioctyl phthalate (DOP). Beforehand, 10 hours applying initiator liquid which consists of 20 part of azobisisobutyronitrile (AIBN) 1 part and DOP, while making internal temperature fixed, it drips. after that furthermore polymerization ratio 99.8 % which continued 2

【0137】最終的に同温度で100mmHg下で脱モノマー処理を行なって50%樹脂分の重合体組成物を得た。この時得られた重合体をH-1とした。

【0138】テトラヒドロフランに対し、H-1は完全溶解する非架橋構造の高分子量体である事が判明した。

【0139】また、得られた上記重合体H-1の分子量は測定の結果、 $M_z$ が $45 \times 10^4$ 、 $M_w$ が $19 \times 10^4$ 、 $M_n$ が $2.4 \times 10^4$ であり、 $M_z/M_n$ 比で19.0、 $M_w/M_n$ 比が7.9であった。

## 製造例2

バルク重合の反応時間を伸ばす事により、バルク重合率を50%、70%、90%とした以外は製造例1と同様にして可塑剤50%含む重合体組成物を得た。バルク重合率を50%の際得られた重合体をH-2、同70%の場合をH-3、同90%の際得られた重合体をH-4とし、表1にこの分子量特性を示した。いずれの重合体もテトラヒドロフランに完全に相溶する重合体であった。

### 【0140】比較製造例1

バルク重合の反応時間を短縮し、バルク重合率を20%とし、アゾビスイソブチロニトリル1部とキシレン80部にジビニルベンゼン1部を加えて溶液重合を完結させた。それ以外は前記製造例1と同様に行なって重合体X-1を得た。

【0141】重合体X-1の分子量特性を表1に示した。

### 【0142】比較製造例2

製造例1の単量体中にアゾビスイソブチロニトリル0.2部を加えて100℃にて2時間バルク重合を行なった以外は製造例1と同様に行なって重合体組成物をえた。

【0143】この時得られた重合体をX-2とした。

【0144】テトラヒドロフランに対し、X-2は完全溶解する非架橋構造の高分子量体である事が判明した。また、得られた上記重合体X-2の分子量特性を表1に示した。

hours polymerization.

[0137] With finally same temperature treating monomer removal under 100 mmHg, it acquired polymer composition of 50 % resin content. polymer which this time is acquired was designated as H-1.

[0138] Vis-a-vis tetrahydrofuran, as for H-1 being a high molecular weight product of uncrosslinked structure which the complete dissolution is done was ascertained.

[0139] In addition, as for molecular weight of above-mentioned polymer H-1 which is acquired, result of measurement,  $M_z$   $45 \times 10^4$ .  $M_w$   $19 \times 10^4$ .  $M_n$  is  $2.4 \times 10^4$ . With  $M_z/M_n$  ratio 19.0,  $M_w/M_n$  was 7.9.

## Production Example 2

Other than designating bulk polymerization ratio as 50 %, 70 %, 90 % by extending reaction time of bulk polymerization, to similar to Production Example 1. plasticizer 50 % polymer composition which is included was acquired. polymer which case of 50 % acquires bulk polymerization ratio H-2. In case of same 70 % H-3. Case of same 90 % polymer which is acquired is designated as H-4. This molecular weight characteristic was shown in Table 1. Each polymer completely was polymer which blending is done in the tetrahydrofuran.

### [0140] Comparative Production Example 1

Reaction time of bulk polymerization is shortened, bulk polymerization ratio is designated as the 20 %. solution polymerization it completed in azobisisobutyronitrile 1 part and xylene 80 parts including divinyl benzene 1 part. Other than that doing in same way as aforementioned Production Example 1, it acquired polymer X-1.

[0141] Molecular weight characteristic of polymer X-1 was shown in Table 1.

### [0142] Comparative Production Example 2

Other than doing 2 hours bulk polymerization with 100 °C including azobisisobutyronitrile 0.2 part, doing in same way as Production Example 1, you obtained polymer composition in monomer of the Production Example 1.

[0143] Polymer which this time is acquired was designated as X-2.

[0144] Vis-a-vis tetrahydrofuran, as for X-2 being a high molecular weight product of uncrosslinked structure which the complete dissolution is done was ascertained. In addition, molecular weight characteristic of above-mentioned polymer X-

## 【0145】製造例3

製造例1のDOP80部を加えた後に、更に0.6部のジビニルベンゼンを加え、それ以外は製造例1と同様に行なって重合体組成物をえた。

【0146】この時得られた重合体をH-5とした。

【0147】テトラヒドロフランに対し、H-5は完全溶解する非架橋構造の高分子量体である事が判明した。また、得られた上記重合体H-5の分子量特性を表1に示した。

## 【0148】製造例4

製造例1の単量体をスチレン60部、アクリル酸-n-ブチル60部、メタクリル酸10部にかえ、バルク重合を130℃で4時間行なって重合率50%とした。それ以外は製造例1と同様に行なって重合体組成物をえた。

【0149】この時得られた重合体をH-6とした。

【0150】テトラヒドロフランに対し、H-6は完全溶解する非架橋構造の高分子量体である事が判明した。また、得られた上記重合体H-6の分子量特性を表1に示した。

## 【0151】比較製造例3

製造例4のメタクリル酸をアクリル酸に替えた以外は製造例4と同様に行なって得た重合体組成物は見掛け半ゲル様であった。

【0152】この時得られた重合体をX-3とした。

【0153】テトラヒドロフランに対し、X-3は完全溶解せず架橋構造を持つ高分子量体である事が判明した。

## 製造例5

製造例1の単量体をスチレン60部、メタクリル酸-n-ブチル22.5部、Mw/Mn比が1.3で重量平均分子量M

2 which is acquired was shown in Table 1.

## [0145] Production Example 3

After adding DOP 80 parts of Production Example 1, other than that doing in same way as Production Example 1, you obtained polymer composition furthermore including the divinyl benzene of 0.6 part.

[0146] Polymer which this time is acquired was designated as H-5.

[0147] Vis-a-vis tetrahydrofuran, as for H-5 being a high molecular weight product of uncrosslinked structure which the complete dissolution is done was ascertained. In addition, molecular weight characteristic of above-mentioned polymer H-5 which is acquired was shown in Table 1.

## [0148] Production Example 4

It replaced monomer of Production Example 1 to styrene 60 part, n-butyl acrylate 60 part and the methacrylic acid 10 parts, 4 hours did bulk polymerization with 130 °C and made polymerization ratio 50 %. Other than that doing in same way as Production Example 1, you obtained the polymer composition.

[0149] Polymer which this time is acquired was designated as H-6.

[0150] Vis-a-vis tetrahydrofuran, as for H-6 being a high molecular weight product of uncrosslinked structure which the complete dissolution is done was ascertained. In addition, molecular weight characteristic of above-mentioned polymer H-6 which is acquired was shown in Table 1.

## [0151] Comparative Production Example 3

Other than changing methacrylic acid of Production Example 4 into acrylic acid, doing in the same way as Production Example 4, polymer composition which it acquires was apparent semi-gel.

[0152] Polymer which this time is acquired was designated as X-3.

[0153] Vis-a-vis tetrahydrofuran, X-3 did not do complete dissolution and being a high molecular weight product which has cross-linking structure was ascertained.

## Production Example 5

Monomer of Production Example 1, modifies in styrene 60 part, n-butyl methacrylate 22.5 part, acrylonitrile

wが約2300のアクリロニトリルマクロ7.5部に変更し、かつ内温130℃でバルク重合率を40%とした以外は製造例1と同様にして重合体組成物を得た。

【0154】この時得られた重合体をH-7とし、テトラヒドロフランに完全溶解する非架橋高分子と確認され、なおかつその分子量特性を表1に示した。

#### 製造例8

製造例7でバルク重合率を70%とした以外は同様にして重合体組成物を得た。

【0155】この時得られた重合体をH-8とし、テトラヒドロフランに完全溶解する非架橋高分子と確認され、なおかつその分子量特性を表1に示した。

#### 製造例9

(低分子量重合体製造例) 製造例1と同様な重合装置にて、キシレンまたはキシレンとキュメンの1:1混合溶媒を仕込、155℃でスチレン90部、メタクリル酸-n-ブチル10部、アゾイソブチロニトリル3~5部の混合液を5時間かけて滴下し、その後2時間重合を行なって後、減圧して脱溶剤を完結させ、Mnが以下のL-1、L-2の各低分子量重合体を得た。分子量特性を表1に示した。

#### 比較製造例3

(低分子量重合体製造例) 製造例1と同様な重合装置にて、キシレン又はキシレンとキュメンの1:1混合溶媒を仕込、155℃でスチレン90部、メタクリル酸-n-ブチル10部、アゾイソブチロニトリル1部の混合液を5時間かけて滴下し、その後2時間重合を行なって後、減圧して脱溶剤を完結させ、Mnが以下のL-3の比較低分子量重合体を得た。分子量特性を表1に示した。

【0156】HM組成物中の熱可塑性スチレン-アクリル樹脂の分子量(高分子量体と低分子量体の混合樹脂平均分子量)測定結果は混合ベース樹脂の分子量として各表中に表示した。

#### 実施例1

macromer 7.5 part of Mn 1.3, weight average molecular weight Mw approximately 2300, at same time other than designating bulk polymerization ratio as 40% with the internal temperature 130 °C, polymer composition was acquired to similar to Production Example 1.

[0154] It designated polymer which this time is acquired as H-7, the uncrosslinked polymer which complete dissolution is done it was verified in tetrahydrofuran, furthermore and showed molecular weight characteristic in Table 1.

#### Production Example 8

Other than designating bulk polymerization ratio as 70% with Production Example 7, the polymer composition was acquired with as similar.

[0155] It designated polymer which this time is acquired as H-8, the uncrosslinked polymer which complete dissolution is done it was verified in tetrahydrofuran, furthermore showed molecular weight characteristic in Table 1.

#### Production Example 9

(Low molecular weight polymer production example) With polymerization equipment which is similar to Production Example 1, 1:1 mixed solvent of xylene or xylene and cumene is inserted. 5 hours applying mixed solution of styrene 90 part, n-butyl methacrylate 10 parts and azoisobutyronitrile 3 to 5 part with 155 °C, it drips. Doing after that 2 hours polymerization, after, vacuum doing, solvent removal completing. Each low molecular weight polymer of Mn to be L-1, L-2 was acquired. molecular weight characteristic was shown in Table 1.

#### Comparative Production Example 3

(Low molecular weight polymer production example) With polymerization equipment which is similar to Production Example 1, 1:1 mixed solvent of xylene or xylene and cumene 5 hours applying mixed solution of styrene 90 part, the n-butyl methacrylate 10 parts and azoisobutyronitrile 1 part with addition, and 155 °C dripping, doing. 2 hours polymerization and after, vacuum doing solvent removal completing, acquired relative low molecular weight polymer of Mn to be L-3 below. molecular weight characteristic was shown in Table 1.

[0156] As for molecular weight (mixed resin average molecular weight of high molecular weight product and low molecular weight substance) measurement result of thermoplastic styrene-acrylic resin in HM composition it indicated in each in the table as molecular weight of mixed base resin.

#### Working Example 1

製造例 1 で得た H-1 重合体を製造後の 100 °C 加熱系に、表-A 記載の配合比となるように各成分（製造例 9 で得た低分子量体の粉体、可塑剤、揺変性付与剤）を加えて、同温度で熔融混合した後、離型箱にそれぞれ取り出し、HM 組成物 No. 1 ~ No. 3 を得た。

【0157】各 HM 組成物のベース樹脂分子量の測定結果を合わせて表 2 に記載した。

#### 実施例 2

製造例 2 ~ 製造例 5 で得た (H-2) ~ (H-5) 重合体のそれぞれを、製造後の 100 °C 加熱系に、表-B 記載の配合比となるように各成分（製造例 9 で得た低分子量体の粉体、可塑剤、揺変性付与剤）を加えて、同温度で熔融混合した後、離型箱にそれぞれ取り出し、HM 組成物 No. 4 ~ No. 7 を得た。

【0158】なお、組成物 No. 4 ~ No. 7 中には最終的に老化防止剤として商品名「イルガノックス 1010」の 0.05 % と同じくビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペラジル) セバケートの 0.02 % をそれぞれ含有させた。

【0159】また、各 HM 組成物のベース樹脂分子量の測定結果を合わせて表 3 に記載した。

#### 実施例 3

製造例 6 ~ 製造例 8 で得た (H-6) ~ (H-8) 重合体のそれぞれを、製造後の 120 °C 加熱系に、表-C 記載の配合比となるように各成分〔製造例 9 で得た低分子量体の粉体、可塑剤、揺変性付与剤、必要に応じて更に粘着付与剤樹脂（但し表 C 中には粘着付与剤樹脂を単に T.F と表示した）である荒川化学製品：透明ロジンエステル SE-311〕を加えて、同温度で熔融混合した後、離型箱にそれぞれ取り出し、HM 組成物 No. 8 ~ No. 11 を得た。

【0160】なお、組成物 No. 8 ~ No. 11 には最終的に老化防止剤として商品名「イルガノックス 1076」の 0.05 % と同じくビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペラジル) セバケートの 0.02 % をそれぞれ含有させた。

In order H-1 polymer which is acquired with Production Example 1 in 100 °C heating system after producing, Table A to become proportion which is stated, including each component (powder of low molecular weight substance which is acquired with Production Example 9, plasticizer and the thixotropy providing agent). With same temperature after melting and mixing, it removed respectively to mold release box, acquired HM composition No. 1 to No. 3.

[0157] Measurement result of base resin molecular weight of each HM composition was stated together in Table 2.

#### Working Example 2

Each one of (H-2) to (H-5) polymer which is acquired with Production Example 2 to Production Example 5, in order in 100 °C heating system after producing, Table B to become the proportion which is stated, including each component (powder of low molecular weight substance which is acquired with Production Example 9, plasticizer and thixotropy providing agent), with same temperature after melting and mixing, it removed respectively to mold release box, acquired HM composition No. 4 to No. 7.

[0158] Furthermore, as finally antioxidant 0.05 % of trade name "Irganox 1010" 0.02 % of the bis (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperazyl) sebacate was contained similarly respectively in composition No. 4 to No. 7.

[0159] In addition, measurement result of base resin molecular weight of each HM composition was stated in Table 3.

#### Working Example 3

Each one of (H-6) to (H-8) polymer which is acquired with Production Example 6 to Production Example 8, in order in 120 °C heating system after producing, to become the proportion which is stated in Table C, including each component (powder of low molecular weight substance which is acquired with Production Example 9, plasticizer and thixotropy providing agent, according to need furthermore tackifier resin, (However tackifier resin T.F was indicated simply in in chart C.) Arakawa Chemical product: transparent rosin ester SE-311), with same temperature after melting and mixing, removed respectively to mold release box, acquired HM composition No. 8 to No. 11.

[0160] Furthermore, as finally antioxidant 0.05 % of trade name "Irganox 1076" 0.02 % of the bis (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperazyl) sebacate was contained similarly respectively in composition No. 8 to No. 11.

【0161】また、各HM組成物のベース分子量の測定結果を合わせて表4に記載した。

#### 実施例4

窒素置換されたフラスコ中に単量体としてスチレン60部とメタクリル酸-n-ブチル40部を仕込、オイルバスによって加熱し、内温を130℃にて3時間バルク重合反応させた。この時単量体の重合率は35%であった。

【0162】次いで同系にキシレン80部を加えて内温を100℃とした後、予めアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)1部とキシレン40部とからなる開始剤液を10時間かけて内温を一定にしながら滴下し、その後更に2時間重合を継続させた結果、重合率99.8%であった。同重合終了系に製造例9で予め製造した低分子量体L-1の100部を投入して均一に溶解させた。

【0163】最終的に同温度で100mmHg下で脱溶剤処理を行なって混合重合体をY-1を得た。テトラヒドロフランに対し、Y-1の混合重合体は完全溶解する非架橋構造の高分子量体である事が判明した。

【0164】また、得られた上記重合体Y-1の平均分子量は測定の結果、 $M_z$ が $45.2 \times 10^4$ 、 $M_w$ が $9.8 \times 10^4$ 、 $M_n$ が $0.69 \times 10^4$ であり、 $M_z/M_n$ 比で65.5、 $M_w/M_n$ 比が14.2であった。

【0165】室温で固体のY-1を3mm以下の粒子サイズとなる様粉碎し、その粉体100部に対し着色剤としてカーボンブラックの10部、ポリプロピレンワックス3部、荷電調節剤であるスピロンブラックTRH0.5部を2軸押し出し機で140~150℃で溶融混練し、冷却固化、粉碎、分級、コロイダルシリカ処理の各工程を経て、粒子径8~20μmの電子写真用トナー粉に供する事も出来るホツメルト型組成物DY-1を作成した。

【0166】該DY-1トナー粉はブロー帯電量が $-15 \mu C/g$ であり、普通コピー紙への180℃トナー定着性及び同オフセット性に優れる等の適性が判明、電子写真用トナーとしての実用性が十分に認められた。

【0167】次にDY-1トナー粉の100部とジブチルフタレート80部をフラスコに仕込、1時間100℃に加温し、トナー樹脂可溶解成分を十分に溶解させた。その後、加温

【0161】 In addition, measurement result of base resin molecular weight of each HM composition was stated in Table 4.

#### Working Example 4

Styrene 60 part and n-butyl methacrylate 40 part are inserted in a flask which nitrogen substitution is done as monomer. It is heated with oil bath, 3 hours bulk polymerization reaction is carried out with internal temperature with 130 °C. This time polymerization ratio of monomer was 35 %.

【0162】 Next in same system after designating internal temperature as 100 °C, including xylene 80 parts. Beforehand, 10 hours applying initiator liquid which consists of azobisisobutyronitrile (AIBN) 1 part and xylene 40 part, while making internal temperature fixed, it drips, after that furthermore polymerization ratio 99.8 % which continued the 2 hours polymerization. Throwing 100 parts of low molecular weight substance L-1 which in same polymerization termination system is produced beforehand with Production Example 9, it melted in uniform.

【0163】 With finally same temperature doing solvent removal under 100 mmHg, blended polymer it acquired the Y-1. Vis-a-vis tetrahydrofuran, as for blended polymer of Y-1, being a high molecular weight product of the uncrosslinked structure which complete dissolution is done was ascertained.

【0164】 In addition, as for average molecular weight of above-mentioned polymer Y-1 which is acquired result of measurement.  $M_z$  45.2x10<sup>4</sup>.  $M_w$  9.8x10<sup>4</sup>.  $M_n$  is 0.69x10<sup>4</sup>. With  $M_z/M_n$  ratio 65.5.  $M_w/M_n$  was 14.2.

【0165】 Y-1 of solid in order to become particle size of 3 mm or less, the grinding is done with room temperature. As colorant vis-a-vis powder 100 parts carbon black 10 parts and polypropylene wax 3 part, Spiron black TRH0.5 part which is a charge regulator, melt mixing it does with biaxial extruder with 140 to 150 °C. Passing by each step of cooling and solidification, grinding, classification and the colloidal silica treatment, hot melt type composition DY-1 which can also offer to electrophotography toner powder of particle diameter 8 to 20 μm was drawn up.

【0166】 Said DY-1 toner powder amount of blow charging is  $-15 \mu C/g$  applicability which is superior in 180 °C toner fixing property and same offset property to copy paper was ascertained. It could recognize practicality as electrophotography toner in fully.

【0167】 DY-1 toner powder 100 parts and dibutyl phthalate 80 parts are inserted in flask, heats to 1 hour 100 °C. toner resin soluble solution component was melted in fully. pressurization



状態で300メッシュの口布を用いて加熱処理して、カーボンブラックが8%含有された黒色の樹脂を得た。

【0168】更にその系に12-ヒドロキシステアリン酸の2部を加え、加熱混合溶解させて、最終的に黒色のホットメルト型粘着剤組成物DY-1Aを得た。

【0169】DY-1Aの160℃溶融粘度はB型ブルックフィールド型粘度計のNo. 24ローターの測定値で27~32psと低粘度のホットメルト組成物であった。DY-1Aをロール面温度が130~135℃のホットメルトロールコーターにて20×30cm角の厚みが0.7mmの化粧板紙に塗工膜厚で200μとなる様に片面全面塗布して、20℃雰囲気下でのボールタック力が32/32、小動物捕獲器用粘着マットを作成した。

【0170】該マット上に体重200g程度の親鼠を自由歩行の状態で行かせた結果、1回目の歩行で即マット上に鼠が捕獲固定化され、翌日まで鼠は該マットから脱出できずにいた。

#### 【0171】比較例1

製造例で得たH-1、H-2、H-8の各重合体を製造後の該100℃加熱系に、表-D記載の配合比となるように各成分（比較製造例3で得た低分子量体L-3、可塑剤、揺変性付与剤）を加えて、同温度で溶融混合した後、離型箱にそれぞれ取り出し、HM組成物No. 12~No. 16を得た。

【0172】各HM組成物のベース樹脂分子量の測定結果を合わせて表5に記載した。

#### 【0173】

filtration doing under heating state making use of filter cloth of 300 mesh. sticking resin of black which carbon black 8% is contained was acquired.

[0168] Furthermore heating mixing melting in system including 2 part of 12-hydroxystearic acid. hot melt type adhesive composition DY-1A of finally black was acquired.

[0169] As for 160 °C melt viscosity of DY-1A, was a hot melt composition of 27 to 32 ps, low viscosity with measured value of No.24 rotor of B type Brookfield type viscometer. DY-1A with hot melt roll coater of roll surface temperature 130 to 135 °C, in order in decorative panel paper of thickness 0.7 mm of 20x30 cm square to become 200μ with painting film thickness, one surface entire surface coating doing pole tackiness 32/32 under 20 °C atmosphere, sticking mat for small animal trap was drawn up.

[0170] On said mat adult mouse of body weight 200g extent it walked with state of the freely running. With walking of first mouse trapping solidification is done on same mat. It could not escape mouse from said mat to next day.

#### [0171] Comparative Example 1

In order each polymer of H-1, H-2 and H-8 which are acquired with Production Example, in said 100 °C heating system after producing, the chart -D to become proportion which is stated, including each component (Are acquired with Comparative Production Example 3 low molecular weight substance L-3, plasticizer and thixotropy providing agent which). With same temperature after melting and mixing, it removed respectively to mold release box, acquired HM composition No. 12 to No.16.

[0172] Measurement result of base resin molecular weight of each HM composition was stated together in Table 5.

#### [0173]

【表 1】

[Table 1]

	Mz $\times 10^4$	Mw $\times 10^4$	Mn $\times 10^4$	Mz/Mn	Mw/Mn
H-2	70.3	42.2	3.4	20.7	12.4
H-3	77.1	45.3	3.2	24.1	14.2
H-4	84.6	51.7	14.6	5.8	3.5
X-1	38.3	15.7	1.2	31.9	13.1
X-2	32.8	11.0	1.2	27.3	9.2
H-5	69.8	29.7	2.6	26.8	11.4
H-6	86.0	39.1	1.6	53.8	24.4
H-7	56.5	25.4	3.7	15.3	6.9
H-8	93.0	57.7	15.3	6.1	3.8
L-1	0.78	0.46	0.24	3.3	1.9
L-2	2.21	1.2	0.41	5.4	2.9
L-3	19.9	9.8	1.5	13.3	6.5

【0174】

[0174]

【表 2】

[Table 2]

HM組成物 No.			No. 1	No. 2	No. 3
配合組成	ヘキス樹脂	高分子量体 H-1	36.6部	36.6部	36.6部
		低分子量体 L-2	24.4部	24.4部	
		低分子量体 L-1		12.2部	
成	可塑剤	DOP	36.6部	36.6部	36.6部
		DBP	14.2部		
成	撈変付与剤	12ヒトヒト酸	2.0部	2.0部	
		試薬-1		0.4部	
		試薬-5	0.4部		1.0部
高分子量体：低分子量体			60：40	60：40	75：25
混合系ヘキス樹脂の分子量(×10 <sup>4</sup> ) 他	Mz		42.1	42.1	41.6
	Mw		11.88	11.88	14.36
	Mn		0.81	0.81	0.73
	Mz/Mn		51.97	51.97	56.98
	Mw/Mn		14.67	14.67	19.67
溶融粘度特性(cps/160℃)			3,010	3,030	3,650
ポールタック			32/32	32/32	32/32
ルーブタック(gr/inch <sup>2</sup> )			760以上	760以上	760以上
親鼠捕獲性			◎	◎	○
(環球式)軟化点温度(℃)			62	62	64
ブロー性開始温度(℃)			45	45	47
組成物の臭気の有無			無し	無し	無し
色相安定性			良好	良好	良好
塗工時の糸引く性有無			無し	無し	無し

【0175】

[0175]

【表 3】

[Table 3]

HM組成物 No.			No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
配合組成	ヘ-ス樹脂	高分子量体 H-2	36.6部	36.6部	24.4部	24.4部
		高分子量体 H-3				
	高分子量体 H-4	24.4部	24.4部	24.4部	12.2部	
高分子量体 H-5						
低分子量体 L-1						
		低分子量体 L-2				12.2部
	可塑剤	DOP DBP	36.6部	36.6部	25.8部	24.4部 25.8部
	揺変付与剤	12ヒトキシ酸 試薬-2 試薬-3 試薬-4	1.0部	5.0部	0.01部	1.0部 1.0部
高分子量体：低分子量体			60:40	60：40	50：50	50：50
混合系ヘ-ス樹脂 の分子量(×10 <sup>4</sup> ) 他		Mz Mw Mn	68.1 25.5 0.57	74.7 27.3 0.54	82.7 26.1 0.47	67.9 15.2 0.54
		Mz/Mn Mw/Mn	119 44.73	138 50.56	176 55.53	126 28.15
熔融粘度特性 (cps/170℃)			5,700	6,050	6,180	2,430
ボールタック			32/32	31/32	30/32	32/32
ルーブタック (gr/inch <sup>2</sup> )			760以上	760以上	760以上	760以上
親鼠捕獲性			◎	◎	○	◎
(環球式)軟化点温度(℃)			72	73	68	64
フロー性開始温度(℃)			50	55	51	47
組成物の臭気の有無 耐候性及び色相安定性 塗工作業適性			無し 良好 ◎	無し 良好 ◎	無し 良好 ◎	無し 良好 ◎

【0176】

[0176]

【表 4】

[Table 4]

HM組成物 No.			No. 8	No. 9	No. 10	No. 1
配	ヘ-ス樹脂	高分子量体 H-6	50.0部			
		高分子量体 H-7		30.0部	36.6部	
		高分子量体 H-8				36.6部
		低分子量体 L-1	5.6部	70.0部		12.2部
		低分子量体 L-2			24.4部	12.2部
合 組 成	T.P	透明ポリエステル	44.4部			
	可塑 部剤	DOP	50.0部	30.0部	36.6部	36.6部
		DBP		36.5部	54.9部	
	揺変 付与 剤	12ヒトキシ酸	0.1部	8.76部		
		試薬-2 試薬-3 試薬-4			5.0部 1.0部	1.0部 1.0部
高分子量体：低分子量体			90：10	30：70	60：40	60：40
混合系ヘ-ス樹脂 の分子量(×10 <sup>4</sup> ) 他		Mz	86.0	50.7	55.3	90.9
		Mw	35.2	7.94	15.7	31.5
		Mn	1.02	0.33	0.88	0.73
		Mz/Mn	84.3	153	62.8	124
		Mw/Mn	34.51	24.06	17.86	43.23
熔融粘度特性(cps/150℃)			10,600	1,920	2,420	8,870
ボールタック			32/32	31/32	30/32	32/32
ルーブタック(gr/inch <sup>2</sup> )			760以上	760以上	760以上	760以上
親鼠捕獲性			◎	○	◎	◎
(環球式)軟化点温度(℃)			70	60	63	73
フロー発生開始温度(℃)			55	48	58	60
組成の臭気の有無			無し	無し	無し	無し
耐 候 性			良好	良好	良好	良好
塗工作業適性			◎	◎	◎	◎
色相安定性(140℃/24Hrs)			良好	良好	良好	良好

【0177】

[0177]

【表 5】

[Table 5]

HM組成物 No.			No. 12	No. 13	No. 14	No. 15	No. 16
配 脂  合 組 成	ベ ー ス 脂	高分子量体 B-1	36.6部	24.4部			
		高分子量体 B-2			36.6部		
		高分子量体 B-3					50.0部
		低分子量体 L-3	24.4部	36.6部	12.2部	50.0部	
可 塑 剤	DOP DBP		36.6部	36.6部	36.6部 14.2部	50.0部	50.0部
成 分 組 成	授 受 付 与 剤	1,2-ヒドロキシ St酸	0.05部	2.0部	0.15部	2.5部	0.05部
高分子量体/低分子量体			60/40	40/60	75/25	0/100	100/0
混合系ベース樹脂 の分子量 (×10 <sup>4</sup> ) 他	Mz	44.7	43.0	41.6	19.9	93.0	
	Mw	15.32	13.48	14.36	9.8	57.7	
	Mn	1.93	1.76	0.73	1.5	15.3	
	Mz/Mn	23.16	24.43	56.98	13.20	6.08	
	Mw/Mn	7.94	7.66	19.67	6.53	3.78	
溶融粘度特性 (cps/150℃)			3万以上	3万以上	3万以上	20	3万以上
ボールタック			8/32	15/32	4/32	---	2/32
ループタック (gr/inch <sup>2</sup> )			380	450	150	---	50 以下
備 考 (塗布作業適性)			粘着性不足 (糸引性 大)	粘着性不足 (糸引性 大)	粘着性不足 (糸引性 大)	波ダレ発生 (--)	粘着性不足 (糸引性 大)
親鼠捕獲率性			×	×	△	測定せず	×

表-2~5中記載の記号の説明:

DOP; ジオクチルフタレート略

DBP; ジブチルフタレート略

親鼠捕獲性;

◎: 30cm各の厚み0.7mmの化粧ボール紙の片面に、300ミクロン厚みのホットメルト塗付面を形成させた捕獲器10ケの各メルト塗付面に、それぞれ重さ200 $\pm$ 20grの鼠10匹を通過させた時、全て固定捕獲出来た場合を意味する]

Explanation of symbol which in Table 2 to 5 is stated:

DOP; abbreviation of dioctyl phthalate

DBP; abbreviation of dibutyl phthalate

Adult mouse trapping characteristic;

.dbl circ.: In one surface of cosmetic ball paper of thickness 0.7 mm of 30 cm, in each melt painted surface of trap 10 which formed hot melt coated surface of 300 micron thickness, respectively, when passing mouse 10 animals of weight 200  $\pm$  20 g, case where all immobilizing and trapping it is possible is meant.

○：30cm各の厚み0.7mmの厚手ボール紙の片面に、300ミクロン厚みのホットメルト塗付面を形成させた捕獲器10ケの各メルト塗工面に、それぞれ重さ200±20gの鼠10匹を通過させた時、8～9匹は固定捕獲出来た場合を意味する]

塗作業適性；

◎：135℃のギヤーポンプ式ダイコーターを用いた面状塗付に於いて、ON/OFF時の糸引き性が観察されず、所定の膜厚みが一回で確保でき、均一塗付が可能であった場合。

12-ヒドロキシSt酸；12-ヒドロキシステアリン酸の略。

試薬-1；N-ラウリル-L-グルタミン酸- $\alpha$ ， $\gamma$ -ジ-n-ブチルアミド。

試薬-2；N-ラウリル-L-アスパラギン酸- $\alpha$ ， $\gamma$ -ジ-n-ブチルアミド。

試薬-3；N-ステアリル-L-グルタミン酸- $\alpha$ ， $\gamma$ -ジ-n-ブチルアミド。

試薬-4；N-ステアリル-L-アスパラギン酸- $\alpha$ ， $\gamma$ -ジ-n-ブチルアミド。

試薬-5；N-ラウリル-L-グルタミン酸- $\alpha$ ， $\gamma$ -ジ-n-ヘキシルアミド。

T.F；粘着付与剤の略。

液ダレ性大；40℃で激しい液ダレフロー性が認められた。

## 比較実施例2

比較実施例1の表5中の組成物No.12とNo.16の各組成物100部に対し、それぞれ20℃雰囲気、塗工厚み200 $\mu$ mでボールタックで30/32まで高められる様に、ジオクチルフタレートを約30～50部を追加添加溶融した結果、両者のホットメルト組成物共に、50℃雰囲気下では著しい液ダレ性が観察され、塗工マット面の高温場所下での塗工膜厚の確保が全く出来ず、マット設置部周辺に流動して激しい汚染が認められ、粘着マットの回収が困難であり、極めて耐熱凝集力が不足する事が判明した。

[0178]

.circ.: In one surface of hot ball paper of thickness 0.7 mm of 30 cm, in each melt painted surface of trap 10 which formed hot melt coated surface of 300 micron thickness, respectively, when passing mouse 10 animals of weight 200±20 g, as for 8 to 9 animals the case where immobilizing and trapping it is possible is meant.

Painting work applicability;

.dbl circ.: Regarding to planar coating which uses gear pump type die coater of 135 °C. fiber-pulling property at time of ON/OFF not to be observed, being one time predetermined film thickness be able to guarantee; when uniform coating is possible.

12-hydroxy St acid; abbreviation of 12-hydroxystearic acid.

Reagent -1; N-lauryl - L-glutamic acid - $\alpha$ , $\gamma$ -di -n- butyl amide.

Reagent -2; N-lauryl - l-aspartic acid - $\alpha$ , $\gamma$ -di -n- butyl amide.

Reagent -3; N-stearyl - L-glutamic acid - $\alpha$ , $\gamma$ -di -n- butyl amide.

Reagent -4; N-stearyl - l-aspartic acid - $\alpha$ , $\gamma$ -di -n- butyl amide.

Reagent -5; N-lauryl - L-glutamic acid - $\alpha$ , $\gamma$ -di -n- hexyl amide.

T.F; abbreviation of tackifier.

Liquid drip property large;. It could recognize extreme liquid drip flow property with 40 °C.

## Comparative Working Example 2

Vis-a-vis each composition 100 parts of composition No.12 and No.16 in Table 5 of Comparative Working Example 1, respectively, with 20 °C atmosphere and coating thickness 200  $\mu$ m with ball tackiness to 30/32 in order it is raised, dioctyl phthalate, added and melted approximately 30 to 50 part. Both hot melt composition, under 50 °C atmosphere, considerable liquid drip property is observed, could not guarantee painting film thickness under high temperature site of painting mat surface. Flowing to mat installation part periphery, it could recognize extreme pollution. Recovery of sticking mat is difficult. Quite heat coalescing resistance becoming insufficient was ascertained.

[0178]

利用方法を切開く技術として社会生活に役立つ重要な技術  
として確立できたと考えている。

namely, toner recovered. you think that you could  
establish as beneficial and important technology to society life.